



Procédés Limités par le Transfert de Rayonnement en Milieu Hétérogène

Jean-François Cornet

► To cite this version:

Jean-François Cornet. Procédés Limités par le Transfert de Rayonnement en Milieu Hétérogène : Étude des couplages cinétiques et énergétiques dans les photo-bioréacteurs par une approche thermodynamique. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2007. tel-01281239

HAL Id: tel-01281239

<https://hal.science/tel-01281239>

Submitted on 1 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR

THÈSE

présentée

à L' UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL
(Clermont-Ferrand II)

pour obtenir

L'HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES
(Spécialité : Génie des Procédés)

par

Jean-François CORNET

PROCÉDÉS LIMITÉS PAR LE TRANSFERT DE RAYONNEMENT
EN MILIEU HÉTÉROGÈNE

Étude des Couplages Cinétiques et Énergétiques dans les
Photobioréacteurs par une Approche Thermodynamique

Soutenue publiquement le 24 septembre 2007 devant le jury :

Président :	M. Henri DELMAS	Professeur à l'ENSIACET de Toulouse
Rapporteur :	M. C.-Gilles DUSSAP	Professeur à L'Université de Clermont-Fd II
Rapporteur :	M. Jack LEGRAND	Professeur à l'Université de Nantes
Rapporteur :	M. Joseph LIÉTO	Professeur à l'Université de Lyon I
Examineur :	M. Gilles FLAMANT	Directeur de Recherche au CNRS (Odeillo)
Invité :	M. Christophe LASSEUR	Coordinateur des Activités Support-vie de l'ESA (Noordwijk, Pays-Bas)

Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand
Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique

Procédés Limités par le Transfert de Rayonnement en Milieu Hétérogène

Étude des Couplages Cinétiques et
Énergétiques dans les Photobioréacteurs
par une Approche Thermodynamique

Jean-François CORNET

Année 2007

Je dédie ce travail à mes parents qui ont su m'inculquer les valeurs qui font l'honnête homme, parmi lesquelles la rigueur, l'intégrité, le courage et la persévérance sont de celles qui devraient servir la Science. La haute opinion que je me suis faite de notre métier est malheureusement trop souvent discréditée par la mise à mal systématique de ces valeurs créatrices ; l'esprit de géométrie et de finesse, si chers à Blaise Pascal, faisant cruellement défaut dans notre monde universitaire.

Las ! Puisse la foi qui m'anime demeurer encore ardente quelques années face à l'amertume qui grandit chaque jour un peu plus.

Je ne saurai jamais assez exprimer ici ma gratitude et mon admiration envers mon épouse Agnès et ma fille Julie qui ont appris, année après année, à respecter les joies et les doutes qui accompagnent inévitablement tout chercheur, y compris jusque dans son cercle familial. Elles ont également appris ces dernières années à partir seules en vacances. Sans leur bienveillante compréhension, rien de ce travail n'aurait été possible.

Clermont-Ferrand, Avril 2007

Préambule

Le travail présenté dans cette monographie est le fruit d'environ dix ans de recherches théoriques et expérimentales. Il est essentiellement le résultat du combat d'un homme seul face à un problème, telle que se présente la réalité d'une recherche approfondie, quel que soit le domaine considéré. Le problème en question n'était pas facile, et l'objectif à atteindre, fixé à l'aube de sa réalisation, loin d'être gagné d'avance. Néanmoins, le contenu de ce manuscrit prouve que la tâche, bien que rude, n'était pas insurmontable !

On aura compris que les notions de commencement, d'objectif, d'accomplissement et de fin, chères à l'auteur, correspondent à une façon de voir et de faire la science aux antipodes de la pratique actuelle (largement liée au mode d'évaluation des chercheurs et de la recherche) qui découpe la science en morceaux si petits qu'ils ont depuis bien longtemps dépassé le seuil sous critique de l'insignifiance et de la médiocrité. La science en effet, ne se laisse pas facilement dépecer ; comme le prédit la physique, il existe une taille limite en dessous de laquelle plus rien n'a de sens. Pour l'auteur, cette taille est celle de la thèse d'état dont on ne peut que regretter la suppression au profit d'une « habilitation » qui cantonne l'enseignant-chercheur dans un rôle d'homme orchestre universitaire, mi-manager, mi-collectionneur de petits papiers. Disons le tout net : ce modèle, ainsi que d'autres dérives, conduisent directement la recherche universitaire à sa perte !

Sommaire

	Page
Introduction	1
Chapitre 1 : Bilans, Electrodynamique et Rayonnements	5
1- Electrodynamique et Procédique	7
1.1- Electrodynamique des Milieux Continus	7
1.2- Phénomènes de Transfert de Rayonnement	8
1.3- Critères Supplémentaires de Classification des Problèmes	8
2- Bilans, Équations Constitutives et Champs	11
2.1- Bilans de Grandeurs Extensives pour les Milieux Continus	11
2.1.1- <i>Référentiels Inertiels Galiléens</i>	11
2.1.2- <i>Généralisation aux Référentiels Inertiels Relativistes</i>	14
2.2- Equations Complémentaires	19
2.2.1- <i>Relations entre Champs et Potentiels</i>	19
2.2.2- <i>Equations Constitutives</i>	21
3- Formulation des Bilans pour l'Électrodynamique des Milieux Continus	24
3.1- Equations de Maxwell	24
3.2- Bilans Matière	25
3.2.1- <i>Convention Molaire</i>	25
3.2.2- <i>Convention Massique</i>	25
3.3- Bilans de Quantité de Mouvement	26
3.4- Bilans d'Énergie	30
3.4.1- <i>Bilan d'Énergie du Champ</i>	30
3.4.2- <i>Bilan d'Énergie Totale</i>	30
3.5- Bilan d'Entropie	33
3.6- Cas des Milieux non Polarisables	35
3.6.1- <i>Bilan de Quantité de Mouvement</i>	35
3.6.2- <i>Bilans d'Énergie et d'Entropie</i>	36
4- Formulation des Bilans pour les Phénomènes de Transfert de Rayonnement	37
4.1- Bilans pour la Phase Photonique	37
4.1.1- <i>Milieux non Diffusants - Formulation Électromagnétique</i>	37
4.1.2- <i>Milieux Diffusants – Formalisme des Transferts Radiatifs</i>	42
4.1.3- <i>Choix d'une Stratégie de Modélisation</i>	48
4.2- Bilans pour la Phase Matérielle	50
4.2.1- <i>Bilans Matière</i>	50
4.2.2- <i>Bilan de Quantité de Mouvement</i>	51
4.2.3- <i>Bilans d'Énergie</i>	51
4.2.4- <i>Bilan d'Entropie</i>	53
Notations	55
Références Bibliographiques	59
Appendices	60
 Chapitre 2 : Propriétés Optiques et Radiatives des Milieux Matériels Complexes	 63
1- Introduction	65
2- Propriétés Optiques et Radiatives des Particules	66
2.1- Equations Constitutives, Propriétés Optiques des Particules	66
2.1.1- <i>Particule Homogène</i>	66
2.1.2- <i>Particule Hétérogène ou Composite</i>	67
2.2- Interaction du Rayonnement avec une Particule – Propriétés Radiatives	68
2.2.1- <i>Matrice d'Amplitude de Diffusion et Matrice de Mueller</i>	69
2.2.2- <i>Propriétés Radiatives d'une Particule, Conservation de l'Énergie</i>	73
2.2.3- <i>Particules Orientées au Hasard</i>	76

2.3- Propriétés Radiatives des Milieux Réels	77
2.3.1- Ensemble de Particules en Diffusion Indépendante	77
2.3.2- Relations d'Équivalence pour les Milieux Particulaires	79
3- Approches Théoriques Exactes pour le Calcul des Propriétés Radiatives de Particules Quelconques	81
3.1- Approche Lorenz-Mie	81
3.1.1- Particule Sphérique	82
3.1.2- Particule Sphérique Composite	86
3.1.3- Particule Sphéroïdale	86
3.1.4- Particule Cylindrique Infinie ou Très Longue	86
3.2- Approche T-Matrice	90
3.3- Limite des Approches Théoriques Exactes pour les Applications Envisagées	93
4- Solutions Approchées pour des Particules Sphériques	94
4.1- Approximations de Sphères Composites et Polydispersées par des Solutions Exactes	94
4.1.1- Sphères Composites et Pseudo-homogènes, Cas des Micro-organismes	94
4.1.2- Distribution de Tailles et Rayon Effectif	96
4.2- Approximations de Solutions pour des Sphères Pseudo-homogènes	97
4.2.1- Approximations pour les Petites et les Grandes Valeurs du Paramètre de Taille x	97
4.2.2- Approximation de Diffraction Anomale	100
4.2.3- Approximations Empiriques de la Fonction de Phase	108
4.2.4- Conclusions Partielles sur le Choix d'une Approximation Générale pour des Micro-organismes	110
5- Utilisation de l'Approximation de Diffraction Anomale pour des Particules non Sphériques	111
5.1- Sphéroïdes	111
5.1.1- Approximation DA Proprement Dite	111
5.1.2- Approximation DAFOG pour la Fonction de Phase	117
5.2- Particules de Tchebychev	118
5.2.1- Approximation DA Proprement Dite	119
5.2.2- Approximation DAFOG pour la Fonction de Phase	122
5.3- Cylindres et Cylindres longs	124
5.3.1- Approximation DA pour les Cylindres Longs	125
5.3.2- Approximation DAFOG pour la Fonction de Phase de Cylindres Longs	131
5.4- Conclusions et Critères de Choix pour les Applications Envisagées	133
6- Calcul Prédictif des Propriétés Optiques et Radiatives de Micro-organismes et Validation par des Expériences de Diffusion Simple	134
6.1- Calcul des Propriétés Optiques des Particules	134
6.1.1- Partie Réelle (Diffusion)	134
6.1.2- Partie Imaginaire (Absorption)	135
6.2- Validation des Propriétés Optiques Spectriques par des Expériences de Diffusion Simple	139
6.2.1- Diffusion Simple	140
6.2.2- Méthode Expérimentale	140
Notations	142
Références Bibliographiques	146
Appendices	147

Chapitre 3 : Transferts Radiatifs en Milieu Hétérogène Participant - Application aux Photobioréacteurs	153
1- L'Équation des Transferts Radiatifs	155
1.1- Introduction	155
1.2- Forme Différentielle Directionnelle et Solutions Formelles	158
1.3- Forme Utilisant l'Opérateur de Transport	159
2- Méthodes de Résolution de l'Équation des Transferts Radiatifs	161
2.1- Dépendance Azimutale et Définition du Repère Mobile pour l'ETR Monodimensionnelle	161

2.2- Méthodes Monodimensionnelles Simplifiées pour l'Obtention de Solutions Analytiques	164
2.2.1- <i>Coordonnées Cartésiennes</i>	164
2.2.2- <i>Coordonnées Cylindriques</i>	178
2.2.3- <i>Coordonnées Sphériques</i>	182
2.3- Méthodes Monodimensionnelles Numériques Quasi-Exactes par Approximation d'Équation	183
2.3.1- <i>Rapide Revue des Méthodes Existantes</i>	183
2.3.2- <i>Méthode Différentielle aux Ordonnées Discrètes avec Fonction de Phase Exacte</i>	184
2.4- Méthodes Numériques en Deux ou Trois Dimensions	194
2.4.1- <i>Généralités</i>	194
2.4.2- <i>Maillage Tridimensionnel par une Méthode d'Éléments Finis</i>	195
3- Mise en Oeuvre pour la Validation des Propriétés Optiques et Radiatives de Micro-organismes	198
3.1- Photométrie et Sphère d'Intégration	198
3.2- Exemple d'Obtention de Propriétés Optiques de Micro-organismes Diélectriques par Méthode Inverse	199
3.3- Validation des Propriétés Optiques et Radiatives de Micro-organismes Photosynthétiques par Méthode Directe	201
3.3.1- <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	202
3.3.2- <i>Rhodospirillum rubrum</i>	203
3.3.3- <i>Arthrospira platensis</i>	204
4- Mise en Œuvre pour la Validation du Calcul du Champ d'Irradiance en Photobioréacteur	206
4.1- Méthodes Analytiques pour la Mesure des Champs d'Irradiance et des Densités de Flux Incidentes à l'Échelle du Photobioréacteur	206
4.1.1- <i>Utilisation de Capteurs de Rayonnement Visible</i>	206
4.1.2- <i>Détermination Expérimentale de la Densité de Flux Incidente et de ses Caractéristiques</i>	214
4.2- Comparaison des Différentes Approches Théoriques Développées pour le Calcul du Champ d'Irradiance en Photobioréacteur	221
4.2.1- <i>Analyse des Transmissions et des Profils d'Irradiance Spectriques</i>	221
4.2.2- <i>Obtention des Profils d'Irradiance ou des Vitesses Volumétriques Locales d'Absorption du Rayonnement Moyennés en Fréquence</i>	227
5- Obtention de la Vitesse Moyenne Spatiale d'Absorption du Rayonnement pour les Bilans Spatiaux d'Énergie et d'Entropie	230
5.1- Bilan Spatial d'Énergie Radiante de la Phase Photonique	231
5.2- Calcul de la Vitesse Volumétrique Moyenne d'Absorption du Rayonnement pour les Applications Monodimensionnelles	232
5.2.1- <i>Méthode à Deux Flux</i>	232
5.2.2- <i>Méthode Différentielle aux Ordonnées Discrètes</i>	233
5.3- Calcul de la Vitesse Volumétrique Moyenne d'Absorption du Rayonnement pour les Applications Tridimensionnelles	234
5.4- Bilans Spatiaux d'Énergie et d'Entropie	236
5.4.1- <i>Bilan Spatial d'Énergie de la Phase Matérielle</i>	236
5.4.2- <i>Bilan Spatial d'Entropie de la Phase Matérielle et Fonction de Dissipation</i>	237
Notations	239
Références Bibliographiques	243
Appendice	245
Chapitre 4 : Cinétique et Énergétique des Photobioréacteurs	253
1- Introduction, Couplages Énergétique et Cinétique dans les Photobioréacteurs	255
1.1- Couplage Énergétique	255
1.2- Couplage Cinétique et Stoechiométrie	256
1.2.1- <i>Effets Potentiels d'un Couplage Hydrodynamique</i>	256
1.2.2- <i>Formulation et Partition des Rendements Quantiques et Énergétiques</i>	258
1.2.3- <i>Stoechiométrie Structurée</i>	261
1.2.4- <i>Formulation Littérale des Stoechiométries et des Rendements Quantiques</i>	263

2- Calcul du Rendement Photochimique Primaire par Approche Thermodynamique	265
2.1- Modèles de Connaissance des Unités et des Domaines Photosynthétiques	266
2.2- Choix d'un Relation de Représentation pour le Rendement Photochimique et Calcul de sa Valeur Maximale	268
3- Approche Thermodynamique Phénoménologique Linéaire des Couplages Cinétique et Énergétique avec le Champ de Rayonnement	270
3.1- Conditions d'Application de la Thermodynamique Linéaire des Processus Irréversibles pour l'Étude des Couplages Métaboliques en Photosynthèse	270
3.2- Analyse Phénoménologique Linéaire du Schéma en Z de la Photosynthèse	272
3.2.1- <i>Mise en Équations et Résolution du Problème d'Optimisation sous Contrainte</i>	273
3.2.2- <i>Exploitation pour les Couplages Cinétique, Stoechiométrique et Énergétique</i>	281
4- Résultats Cinétiques et Stoechiométriques en Photobioréacteur – Simulations	289
4.1- Modèle de Connaissance Cinétique et Stoechiométrique	289
4.2- Principaux Résultats pour <i>Arthrospira platensis</i> dans Différents Photobioréacteurs – Comparaison avec les Simulations	292
4.2.1- <i>Aspects Cinétiques</i>	292
4.2.2- <i>Aspects Stoechiométriques</i>	295
4.3- Équation Fondamentale des Photobioréacteurs	296
5- Résultats Énergétiques en Photobioréacteur – Simulations	299
6- Applications à la Commande et à la Conception des Photobioréacteurs	302
6.1- Régulation Prédictive Fonctionnelle des Photobioréacteurs	302
6.1.1- <i>Régulation d'une Production en Biomasse – Changement d'Échelle</i>	304
6.1.2- <i>Contrôle d'Atmosphère dans un Écosystème Artificiel à Deux Compartiments</i>	306
6.2- Conception et Optimisation des Photobioréacteurs	307
6.2.1- <i>Cahier des Charges pour la Conception de Photobioréacteurs à Haute Productivité Volumique</i>	309
6.2.2- <i>Conception Optimale des Photobioréacteurs par Approche Constructale</i>	312
6.2.3- <i>Réalisations, Performances Idéales et Réelles des Photobioréacteurs à Haute Productivité Volumique</i>	320
Notations	327
Références Bibliographiques	331
Appendices	333
Conclusions et Perspectives	341
Références Bibliographiques	349

Introduction

« A force de chercher à atteindre un champ de connaissances de plus en plus précis dans un domaine de plus en plus limité, ... on finit par tout savoir sur rien ».

Konrad Lorenz
1903 - 1989



L.-E. Barrias - 1899
La Nature se dévoilant à la Science

Les traités classiques de procédique (ce terme sera systématiquement préféré à la regrettable appellation « génie des procédés » qui a fait tant de mal à notre discipline en France) et d'énergétique ignorent généralement encore de nos jours les applications qui concernent l'électrodynamique (terme pris ici dans son sens le plus large). Ces trois disciplines sont pourtant fortement liées si l'on souhaite appréhender de façon exhaustive les nombreuses applications industrielles en plein essor relatives à la troisième, au tournant d'un siècle naissant qui devrait voir triompher les deux premières, si l'humanité arrive à relever les défis qui lui font face.

Curieusement, un formalisme théorique clair, général, utilisant le système international et réconciliant procédique et énergétique, tout en permettant d'embrasser l'ensemble des applications découlant de l'électrodynamique reste aujourd'hui à établir. Il est pourtant le préalable à un travail de modélisation complète d'une application donnée permettant de réaliser simulations, optimisation, conception et commande optimale nécessaires pour faire face aux enjeux de l'avenir. Celui-ci doit permettre de traiter des applications aussi diverses que celles présentant un fort couplage avec les champs électromagnétiques générant des forces à distances conservatives (séparations, champs électrique et magnétique constants, procédés électrochimiques...) ou non conservatives (magnétohydrodynamique, électrohydrodynamique, ferrofluides...), ou que celles qui nous intéressent au plus haut point dans ce travail, relatives au rayonnement électromagnétique et qui présentent un couplage faible uniquement par l'aspect énergétique des champs. Cette préoccupation est en effet née du besoin et de la volonté de formaliser rigoureusement l'outil théorique permettant d'appréhender dans leur ensemble les applications qui concernent l'essentiel de ce travail et qui touchent aux photoréacteurs en général, et plus particulièrement aux photobioréacteurs qui présentent la particularité de mettre en œuvre des catalyseurs vivants. Cette entreprise, du point de vue de l'auteur, ne peut être réussie qu'en élargissant la problématique pour mieux la situer dans le vaste ensemble qui vient d'être décrit, correspondant à une sortie par le haut de l'embûche théorique rencontrée.

Ainsi, le chapitre premier de ce mémoire, s'il n'apporte aucun résultat fondamentalement nouveau, peut être considéré comme un chapitre introductif qui cherche à harmoniser bilans, électrodynamique et thermodynamique dans un cadre théorique général, puis à en discuter la mise en œuvre pratique. Il débouche sur une tentative de classification et sur une proposition de méthodologie générale pour la modélisation des applications concernées en procédique. Ce travail préliminaire, qui reste une ébauche de présentation unifiée, a été conduit en utilisant l'approche eulérienne qui s'est imposée en procédique et énergétique. Il ne fait cependant aucun doute que cette tâche ne pourra être pleinement achevée que dans le cadre d'un formalisme hamiltonien, mieux adapté à l'électromagnétisme et finalement à l'ensemble de la physique classique qui concerne les sciences pour l'ingénieur d'aujourd'hui. L'auteur a d'ailleurs hésité, après avoir achevé ce manuscrit, à reprendre entièrement dans ce sens ce premier chapitre, se décidant finalement pour des raisons bien compréhensives, à le publier en l'état. Il est donc évident que, point de départ de ce manuscrit, mais aussi pierre angulaire d'un cadre théorique bien plus vaste dépassant de très loin la modeste application traitée par la suite, ce chapitre apparaît finalement comme le moins abouti de ce travail, mais suffit malgré tout à répondre aux objectifs initiaux en

fournissant a minima toutes les relations théoriques nécessaires à l'application traitée dans les trois chapitres suivant, dont la quasi-totalité du contenu scientifique correspond à un travail original, non publié à ce jour.

Ceux-ci déclinent en effet la méthodologie correspondant à un procédé particulier mettant en œuvre le transfert de rayonnement (couplage faible) dans un milieu réactionnel complexe, hétérogène et participant, ainsi que sa conversion au sein d'un photobioréacteur. Ce type de réacteur singulier, objet de cette étude, présente de nombreuses applications potentielles, qu'il s'agisse de la conversion d'un rayonnement artificiel, ou comme procédé innovant d'utilisation de l'énergie solaire renouvelable. Dans la première catégorie, on trouve essentiellement la production de métabolites à haute valeur ajoutée, issus de la très grande diversité du monde des micro-organismes photosynthétiques. Pour ce faire, l'industrie chimique et pharmaceutique devront développer des photoréacteurs parfaitement contrôlés à l'échelle de la dizaine de mètres cubes. A l'opposé, la mise en œuvre de photobioréacteurs solaires nécessitera des concepts originaux, permettant d'atteindre des performances élevées sur de grands volumes tout en valorisant la partie du spectre solaire (le rayonnement infrarouge) non directement utile aux réactions photosynthétiques. On trouve dans cette catégorie l'utilisation des photobioréacteurs pour la dépollution d'effluents liquides ou gazeux, comme l'absorption et la valorisation de fumées riches en CO_2 contribuant à la mitigation de ces rejets (il faut environ 2 kg de CO_2 pour produire 1 kg de biomasse), mais surtout pour la production renouvelable de vecteurs énergétiques comme la biomasse (alors intermédiaire), les lipides, les hydrocarbures et l'hydrogène. Ces mêmes constituants peuvent d'ailleurs également être considérés comme futures matières premières renouvelables pour la mise en place d'une chimie dite verte qui reste largement à inventer. Néanmoins, et de façon un peu surprenante, ce travail doit beaucoup à une application qui peut sembler très lointaine en regard de ces objectifs, mais qui a fourni l'essentiel des moyens dans la période passée au cours de laquelle les procédés décrits précédemment ne semblaient pas pouvoir atteindre un seuil de rentabilité autorisant d'investir sérieusement dans la science des photobioréacteurs. Ceux-ci en effet étant le siège de la photosynthèse, ils partagent seuls avec les plantes supérieures la faculté de pouvoir à la fois régénérer l'atmosphère d'un système clos (fermé au sens thermodynamique) en même temps que la production de nourriture. Cette problématique est cruciale dans le développement et l'optimisation des systèmes biorégénératifs de support-vie dont le but est de recycler en un minimum d'étapes contrôlées les principaux éléments en masse (C, H, O, N, S, P) de façon à permettre la vie de l'homme en complète autonomie dans des enceintes fermées comme les stations permanentes dans l'espace (Lune, Mars). Ainsi, depuis une quinzaine d'années, les recherches sur de tels systèmes menées par l'agence spatiale européenne (ESA) ont fortement soutenu l'activité scientifique sur les photobioréacteurs, notamment au sein de notre laboratoire. Le très haut niveau d'exigence imposé par l'ESA avec l'appui du laboratoire pour le développement de modèles de connaissance, conjugué à une quête continue qui anime l'auteur de ses lignes pour l'amélioration du caractère prédictif de ces modèles ont donc conduit à l'élaboration des trois derniers chapitres du manuscrit qui ambitionne de poser les bases théoriques générales de la science des photobioréacteurs, ainsi que leur validation sur un micro-organisme choisi par l'ESA (la cyanobactérie *Arthrospira platensis*), mais qui s'est avéré être un modèle idéal pour l'objectif envisagé.

Le chapitre deux tout d'abord, après avoir fait un état des lieux exhaustif sur le sujet, présente une simplification de la théorie de Lorenz-Mie, particulièrement adaptée et efficace dans notre cas pour le calcul prédictif des propriétés radiatives des micro-organismes, considérés comme des particules de formes variées faiblement conductrices et pour lesquelles il n'était pas possible jusqu'alors d'obtenir des solutions compte tenu de leur paramètre de taille relativement élevé. Au préalable, une nouvelle méthode d'estimation prédictive des propriétés optiques de micro-organismes a été établie, utilisant uniquement des informations élémentaires comme la teneur en pigments et la composition des micro-organismes en leurs principaux organites constitutifs.

Le chapitre trois intègre cette avancée théorique et la combine avec différentes méthodes de complexité (et de fidélité) croissante pour la résolution de l'équation de transport des photons qui donne finalement accès au champ de radiation au sein du réacteur avec une précision inégalée à ce jour. Une attention toute particulière a été portée à la résolution de la forme monodimensionnelle de l'équation de transport des photons qui a permis notamment la validation expérimentale de l'ensemble de la démarche proposée dans ces deux chapitres pour différents types de micro-organismes photosynthétiques au moyen d'un banc optique et d'une sphère d'intégration de haute précision. Enfin, ce chapitre donne les clés de l'accès à une énergétique des photobioréacteurs en discutant les méthodes de calcul de la densité spatiale de puissance rayonnante absorbée par le milieu matériel, grandeur fondamentale qui apparaît aussi bien dans la loi de vitesse (cinétique) que dans le bilan d'énergie et dans la fonction de dissipation du bilan d'entropie.

Pour terminer, le chapitre quatre utilise la thermodynamique des processus irréversibles pour formuler, également de façon prédictive, les couplages cinétique et énergétique avec le champ de rayonnement à l'échelle du réacteur. Après avoir été validé expérimentalement sur une dizaine de photobioréacteurs de conception et volumes différents, le modèle élaboré est utilisé pour la commande prédictive des photobioréacteurs, ainsi que pour la conception par approche constructale de nouveaux photobioréacteurs à haute productivité et efficacité énergétique.

Chapitre 1

Bilans, Électrodynamique et Rayonnements

« Quand vient la Sagesse, sa première leçon est de dire : "La connaissance n'existe pas ; il y a seulement des aperçus de la Divinité infinie". La connaissance pratique est chose différente, c'est à dire qu'elle est réelle et commode, mais jamais complète. Par conséquent, la systématiser et la codifier est nécessaire mais fatal ».

Sri Aurobindo
1872 - 1950



P. Picasso - 1953
Multi dimensionnalité de l'espace

1- Électrodynamique et Procédique

L'électrodynamique est une discipline qui n'est pas classiquement reconnue comme partie intégrante de la procédique. Même les applications les plus simples, comme celles basées sur l'utilisation d'un champ électrostatique générant une force à distance conservative (systèmes électrochimiques par exemple), sont absentes de la plupart des ouvrages de référence ou font l'objet d'ouvrages spécialisés (Newman, 1991 ; Coeuret et Storck, 1993). Pourtant, les applications, aussi bien dans l'industrie conventionnelle qu'en ce qui concerne les technologies de pointe, sont nombreuses, et ce domaine est en pleine expansion. Pour se doter d'un arsenal théorique permettant d'aborder l'étude de tels problèmes, il est nécessaire d'étendre le formalisme habituellement utilisé en procédique, et à la base de celui-ci, il est nécessaire de reformuler les équations de bilans (Cornet, 2005). A cet égard, il est important de noter d'emblée que, dans la mesure où les équations fondamentales de l'électrodynamique sont assimilables à des équations de conduction, on se référera toujours dans la suite de ce chapitre à des bilans locaux, tant il est vrai que la plupart des applications de l'électrodynamique relèvent par nature de phénomènes locaux. L'utilisation de grandeurs moyennes et d'équations spatiales obtenues par intégration, plus facilement utilisables en pratique, sera bien sûr envisagée, mais dans les chapitres 3 et 4.

Par bilans, nous entendons tout d'abord les bilans concernant le milieu matériel étudié, c'est à dire les trois bilans traduisant des principes de conservation : matière, quantité de mouvement et énergie totale, desquels on peut déduire les bilans d'énergies mécanique et interne, puis à l'aide d'une relation thermodynamique, celui d'entropie. Ce dernier bilan est tout aussi important que les autres dans la mesure où il conduit à l'analyse énergétique et à la thermodynamique des processus irréversibles.

Il faut ensuite discuter des quatre équations fondamentales de l'électrodynamique que sont les équations de Maxwell. A ce propos, nous montrerons que deux d'entre elles sont effectivement des bilans, les deux autres servant à définir les champs variables (Cornet, 2005).

Une particularité des applications envisagées ici repose justement sur l'existence de champs variables, créant des forces à distance non conservatives, qui vont interférer dans les bilans du milieu matériel. Les équations du champ revêtent donc une importance considérable, là où elles n'avaient qu'un intérêt très limité quant il s'agissait seulement du champ gravitationnel constant, ou de tout champ dérivant d'un potentiel.

Enfin, rappelons que pour pouvoir relier les excitations électrique et magnétique avec les champs, il est nécessaire de disposer d'équations constitutives qui dépendent du milieu matériel considéré. D'une façon générale, ces relations sont toujours nécessaires pour pouvoir exploiter les bilans sous forme d'équations de champs de grandeurs intensives.

Comme cela a été signalé plus haut, les domaines d'application de l'électrodynamique en procédique sont considérables et surtout, présentent une grande diversité. On peut malgré tout essayer de les répertorier et de les classer, même si cette démarche est toujours délicate. Deux catégories bien différentes de problèmes peuvent se présenter (Cornet, 2005) : ceux qui sont en relation avec des phénomènes de transfert de rayonnement (couplage faible avec le milieu matériel), et ceux qui concernent l'électrodynamique des milieux continus (couplage fort avec le milieu matériel).

1.1- Électrodynamique des Milieux Continus

Il s'agit dans ce cas d'étudier les interactions du champ électromagnétique avec un milieu continu placé dans ce champ. Le milieu peut ou non être chargé et peut être le siège de courants de conduction et de convection. Dans ces cas, il existe un couplage fort entre le milieu matériel et les champs, et tous les bilans (y

compris les bilans matière et quantité de mouvement) de la phase matérielle doivent être reformulés (Eringen et Maugin, 1990 ; Berton, 1991). Ces bilans font notamment apparaître des forces à distance non conservatives qui agissent sur le milieu et qui demandent à être clairement définies.

1.2- Phénomènes de Transfert de Rayonnement

Ces applications regroupent tous les problèmes liés à la propagation d'ondes électromagnétiques dans les milieux complexes que l'on peut rencontrer en procédique (caractérisant le transfert). Dans la mesure où le couplage se fait uniquement par les bilans d'énergie, nous l'appellerons par la suite « couplage faible ».

Dans ce cas en effet, le problème électromagnétique est décrit par une phase photonique (ou d'énergie des champs) qui rend compte de la propagation des ondes libres dans le milieu. Deux approches sont alors possibles en fonction du type de milieu et du type de problème étudié. L'approche électromagnétique consiste à résoudre les équations de Maxwell sous forme d'équation d'onde, et conduit au calcul de la distribution spatio-temporelle des champs électrique et magnétique. L'approche des transferts radiatifs permet de calculer le champ de radiations dans les milieux diffusants plus complexes, ou bien qui sont le siège d'émission thermique. Les deux méthodes conduisent identiquement au calcul de la vitesse locale d'absorption de l'énergie électromagnétique échangée entre la phase photonique et le milieu matériel.

Cependant, l'équation des transferts radiatifs sur la phase photonique ne peut pas être résolue si l'on ne connaît pas les propriétés radiatives du milieu matériel. Celles-ci comprennent les coefficients d'absorption et de diffusion du rayonnement par le milieu, ainsi que la fonction de phase liée au milieu, c'est à dire, la façon dont l'énergie est diffusée sur 4π stéradians. À partir de la seule connaissance des propriétés optiques du milieu et de la distribution de taille des particules, on peut prédire ces propriétés radiatives par la théorie de l'électromagnétisme appliquée à un milieu « particulière » discontinu (qui donne cependant des solutions analytiques pour des formes géométriques de particules simples). C'est ce qu'on appelle la théorie de Lorenz-Mie généralisée, dont la présentation fera l'objet du chapitre 2.

1.3- Critères Supplémentaires de Classification des Problèmes

Des critères additionnels importants peuvent être mis en avant pour faire apparaître des grandes classes de problèmes.

Une première question fondamentale est de savoir si le problème étudié est linéaire ou non linéaire au regard de l'électrodynamique. C'est à dire qu'il faut définir si le milieu matériel peut interférer avec les champs. Ceci est possible chaque fois qu'il existe des courants de convection et/ou que le milieu est chargé, et la difficulté du traitement est bien sûr considérablement accrue.

En sens inverse, il est également important de savoir si le milieu matériel est potentiellement polarisable ou non (électriquement ou magnétiquement), ce qui présente bien sûr, une source additionnelle de complexité.

Enfin, il faut distinguer entre les problèmes directs (modélisation proprement dite du phénomène), ou inverses ("inversion du modèle" à partir d'observations indirectes du phénomène), tels qu'ils sont définis sur la figure I.1.

En ce qui concerne les aspects liés à l'électrodynamique des milieux continus, on a en général à faire avec des problèmes directs, mais qui peuvent être linéaires ou non. Dans tous les cas, le traitement théorique est simplifié si le milieu matériel s'avère peu ou pas du tout polarisable. Si l'on traite des phénomènes de transfert de rayonnement, seul le problème linéaire présente de l'intérêt en procédique ; il correspond à l'étude de la propagation d'ondes libres dans des milieux complexes. Le problème non linéaire, qui correspond à la génération d'ondes forcées par des sources (et pour lequel on ne peut trouver que des solutions approchées sous la forme de fonctions de Green), reste en dehors des champs d'application de cette discipline. Pour les applications qui nous concernent, il est préférable de distinguer entre les problèmes directs de modélisation et les problèmes inverses

qui correspondent bien souvent à la mise en oeuvre de techniques analytiques sophistiquées liées à l'interaction matière-rayonnement (Bohren et Huffman, 1983).

Les différents secteurs d'activités qui viennent d'être discutés, ainsi qu'une liste (non exhaustive) d'applications en procédique, sont présentés sur le tableau I.1. Les deux parties principales identifieront lieu à deux paragraphes distincts, l'un sur l'établissement des bilans pour l'électrodynamique des milieux continus, l'autre sur l'établissement des bilans pour les phénomènes de transfert de rayonnement. Étant entendu que c'est cette deuxième partie qui nous intéresse plus particulièrement, un chapitre entier sera également consacré à l'exposé et à l'utilisation de la théorie de Lorenz-Mie.

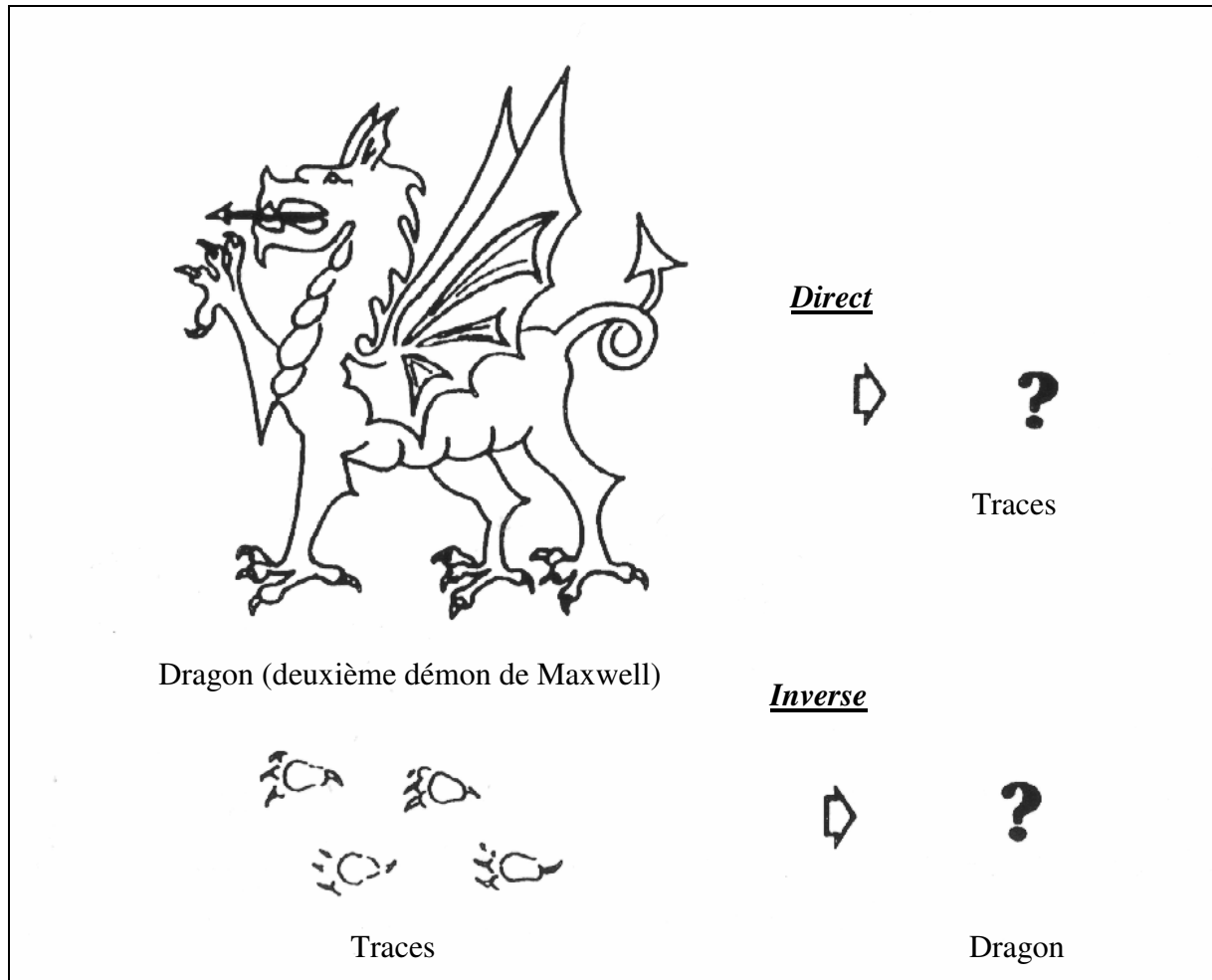


Figure I.1 : Problèmes directs ou inverses (d'après Bohren et Huffman, 1983).

Tableau I.1 : Électrodynamique et Procédique

ÉLECTRODYNAMIQUE DES MILIEUX CONTINUS		PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT DE RAYONNEMENT	
(milieu matériel polarisable ou non)		(cas linéaire = ondes libres)	
<i>LINÉAIRE</i> (pas de courant de convection et $\rho_e \equiv 0$)	<i>NON LINÉAIRE</i> (courants de convection et possibilité $\rho_e \neq 0$)	<i>DIRECT</i>	<i>INVERSE</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Procédés Electrochimiques (Électrostatique) - Chauffage Ohmique - Chauffage par Induction - Effet Peltier - Séparation par champ électrique ou magnétique (électrophorèse, centrifugation électro-phorétique) - Effets galvanomagnétiques (effet Hall) - Effets thermomagnétiques 	<p><u>Magnétohydrodynamique (MHD = champ magnétique quasi-statique)</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Milieux chargés (plasmas, milieux ionisés...) - Métaux liquides (métallurgie) - Réacteurs nucléaires <p><u>Électrohydrodynamique (EHD = champ électrique quasi-statique)</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Production d'énergie par compression électrodynamique des gaz - polyélectrolytes polarisables (protéines, ADN...) - Augmentation des transferts thermiques - Extraction des contaminants des gaz - Mesures de propriétés dans les systèmes fluides <p><u>Ferrofluides</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Stabilisation magnétique des lits fluidisés - Lubrification sous haute corrosion - Énergie magnétocalorique - Impression ultra rapide par encres magnétiques - Séparation de particules 	<p><u>Transferts thermiques</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Procédés à hautes températures (> 600 K) - Combustion - Chauffage par rayonnement - Procédés Infrarouge - Équilibre radiatif - Énergie solaire - Plasmas <hr/> <p><i>- Photoréacteurs et Photobioréacteurs</i></p> <ul style="list-style-type: none"> - Autres applications Ultra Violet - Électrothermie diélectrique (chauffage haute fréquence) - Applications micro-ondes (réacteurs, séchage, chauffage...) - Rayonnements ionisants X, γ (nucléaire, stérilisation) - Applications Laser 	<ul style="list-style-type: none"> - Caractérisation de particules (micro-organismes, catalyseurs, diamètre moyen, forme, taille de bulles, composition,...) - Caractérisation des milieux granulaires et poreux - Capteurs Hyperfréquences - <i>Interprétation de turbidimétrie et de réflexion</i> - DTS de particules - <i>Détermination des propriétés optiques et radiatives (absorption, diffusion, fonction de phase...) par mesure de transmission et de réflexion</i> - Rétrodiffusion laser - Toutes techniques d'imagerie
		<i>Domaine privilégié de l'étude</i>	

Analogie Ondes Acoustiques

Procédés ultrasons : sonoréacteurs, cristallisation, extraction, émulsification

2- Bilans, Équations Constitutives et Champs

2.1- Bilans de Grandeurs Extensives pour les Milieux Continus

2.1.1- Référentiels Inertiels Galiléens

L'utilisation et l'intérêt des espaces vectoriels vient de la propriété fondamentale, pour toute loi de la physique classique $f\left(A, B, \dots, \frac{\partial A}{\partial x_i}, \frac{\partial B}{\partial x_k}, \dots\right) = 0$ d'être invariante dans n'importe quel repère. On peut d'ailleurs utiliser cette propriété pour établir de façon élégante les principaux bilans (matière, quantité de mouvement, énergie totale et énergie interne) à partir de l'écriture du premier principe de la thermodynamique auquel on applique le principe d'invariance dans un repère galiléen (Jou *et al.*, 1993).

La présentation qui suit (Cornet, 2005) concerne les référentiels inertiels galiléens qui permettent de formuler usuellement des bilans pour toutes les applications de procédé à l'exception, comme nous le verrons plus loin des problèmes liés à l'électrodynamique.

On considère une grandeur extensive quelconque, scalaire ou vectorielle $\Psi_{(i)}$ (l'indice i entre parenthèse traduit la possibilité pour Ψ d'être un vecteur tridimensionnel) traversant un élément de volume dV défini par une surface de contrôle déformable F . On notera $\psi_{(i)}$ la grandeur $\Psi_{(i)}$ volumique, $\psi_{(i)} = \left[\frac{\Psi}{\text{m}^3}\right]$, et $J_{(ji)}$ la densité de flux de $\Psi_{(i)}$, $J_{(ji)} = \left[\frac{\Psi}{\text{m}^2 \text{s}}\right]$, en comptant positivement ce qui entre dans le système, et en choisissant une normale \vec{n} dirigée vers l'extérieur. L'apparition d'un deuxième indice j traduit la possibilité pour J d'être un tenseur, puisque dans un bilan, l'ordre du terme en densité de flux est toujours supérieur d'une unité à l'ordre du bilan (voir ci dessous la définition de la densité de flux de la frontière mobile).

La densité de flux J est en réalité la somme de trois termes :

$$J_{(ji)} = J_{(ji)l} - J_{(ji)f} + J_{(ji)c} = J_{(ji)r} + J_{(ji)c} \quad (I.2.1)$$

$J_{(ji)l}$ est la densité de flux liée à la convection

$J_{(ji)f}$ est la densité de flux liée à la mobilité de la frontière ; on a alors $J_{(ji)f} = v_{(j)f} \psi_{(i)}$

$J_{(ji)c}$ est la densité de flux liée à la conduction

$J_{(ji)r} = J_{(ji)l} - J_{(ji)f}$ est la densité de flux liée à la convection par déplacement relatif.

Le terme $J_{(ji)r}$ représente la densité de flux de $\Psi_{(i)}$ transportée par la phase matérielle qui est égale à $\dot{\Psi}_{(i)} dw_m$ où $\dot{\Psi}_{(i)} = \left[\frac{\Psi}{\text{kg}}\right]$ est la grandeur $\Psi_{(i)}$ massique et $dw_m = -\rho \vec{v}_r \cdot d\vec{S}$. Il peut également inclure les termes de transfert entre phase par convection forcée sur les surfaces fluides-fluides ou fluides-solides.

Le terme $J_{(ji)c}$ représente la densité de flux par conduction au droit des sections fluides, ces dernières étant spatialement négligeables mais localement majoritaires.

Nous devons enfin prendre en considération les sources ou les puits de $\Psi_{(i)}$ que nous noterons

$$\pm \sigma_{(i)} = \left[\frac{\Psi}{\text{m}^3 \text{s}}\right].$$

2.1.1.1- Bilans Spatial et Local

Le bilan spatial de Ψ s'écrit donc d'une façon générale :

$$\frac{d\Psi_{(i)}}{dt} = - \iint_S J_{(ji)} \dot{\times} d\vec{S} + \iiint_V \sigma_{(i)} dV \quad (I.2.2)$$

où l'opérateur " $\dot{\times}$ " tient compte à la fois de la nature vectorielle ou tensorielle de J . Cette formulation est un postulat de la mécanique qui généralise les lois de conservation mais ne donne aucune information sur les termes $J_{(ji)}$ et $\sigma_{(i)}$.

En introduisant la relation (I.2.1) dans la relation (I.2.2), on obtient une formulation plus détaillée du bilan spatial :

$$\frac{d\Psi_{(i)}}{dt} = - \iint_S J_{(ji)l} \dot{\times} d\vec{S} + \iint_S J_{(ji)f} \dot{\times} d\vec{S} - \iint_S J_{(ji)c} \dot{\times} d\vec{S} + \iiint_V \sigma_{(i)} dV \quad (I.2.3)$$

Le bilan local s'obtient en développant la différentielle de $\Psi_{(i)}$ par rapport au temps :

$$\frac{d\Psi_{(i)}}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint_V \psi_{(i)} dV \quad (I.2.4)$$

où $\psi_{(i)}$ est une grandeur volumique précédemment définie. Si la grandeur $\Psi_{(i)}$ concerne une phase matérielle, on a $\psi_{(i)} = \rho \dot{\Psi}_{(i)}$, mais ce n'est pas obligatoirement le cas (notamment en électromagnétisme). On peut alors développer la différentielle (I.2.3) sous la forme :

$$\frac{d\Psi_{(i)}}{dt} = \frac{d}{dt} \iiint_V \psi_{(i)} dV = \iiint_V \frac{\partial \psi_{(i)}}{\partial t} dV + \iiint_V \psi_{(i)} \frac{d}{dt}(dV) \quad (I.2.5)$$

Comme la variation de volume dV n'est due qu'au déplacement de la frontière F , on a : $d(dV) = d\vec{S} \cdot \vec{v}_f dt$ et le flux de $\Psi_{(i)}$ correspondant est donc :

$$\iiint_V \psi_{(i)} \frac{d}{dt}(dV) = \iint_S v_{(j)f} \psi_{(i)} \dot{\times} d\vec{S} = \iint_S J_{(ji)f} \dot{\times} d\vec{S} \quad (I.2.6)$$

Ceci permet de réécrire la relation (I.2.5) sous la forme :

$$\frac{d}{dt} \iiint_V \psi_{(i)} dV = \iiint_V \frac{\partial \psi_{(i)}}{\partial t} dV + \iint_S J_{(ji)f} \dot{\times} d\vec{S} \quad (I.2.7)$$

Cette relation est connue sous le nom de règle de Leibnitz ou théorème de transport généralisé. On peut en trouver une démonstration mathématique sous trois formes différentes dans l'ouvrage de Slattery (Slattery, 1972, pp. 18 et 663 ; voir également Truesdell et Toupin, 1960 ; Wilmansky, 1998). Elle est purement cinématique et d'application très générale, même pour une phase non matérielle.

Note I.1 : Cette relation peut aussi s'écrire dans le cas particulier d'une phase matérielle pour un fluide pur. Elle peut alors prendre les trois formes suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \iiint_V \psi_{(i)} dV &= \iiint_V \frac{\partial \psi_{(i)}}{\partial t} dV + \iint_S J_{(ji)f} \dot{\times} d\vec{S} \\ \frac{d}{dt} \iiint_V \psi_{(i)} dV &= \iiint_V \frac{\partial \psi_{(i)}}{\partial t} dV + \iint_S \vec{v}_f \psi_{(i)} \dot{\times} d\vec{S} \\ \frac{d}{dt} \iiint_V \psi_{(i)} dV &= \iiint_V \frac{\partial \psi_{(i)}}{\partial t} dV + \iint_S \rho \vec{v}_f \dot{\Psi}_{(i)} \dot{\times} d\vec{S} \end{aligned}$$

ce qui permet d'exploiter les postulats de la mécanique des milieux continus.

En identifiant les termes par rapport à la différentielle du bilan spatial (I.2.3), on obtient :

$$\iiint_V \frac{\partial \Psi_{(i)}}{\partial t} dV = - \iint_S (J_{(ji)l} + J_{(ji)c}) \times d\vec{S} + \iiint_V \sigma_{(i)} dV \quad (I.2.8)$$

On utilise alors le théorème d'Ostrogradski :

$$\iint_S J_{(ji)} \times d\vec{S} = \iiint_V \frac{\partial}{\partial x_j} J_{(ji)} dV \quad (I.2.9)$$

pour obtenir :

$$\iiint_V \left[\frac{\partial \Psi_{(i)}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (J_{(ji)c} + J_{(ji)l}) - \sigma_{(i)} \right] dV = 0$$

qui conduit au bilan local de $\Psi_{(i)}$ puisque l'expression entre crochets doit être identiquement nulle, dans la mesure où les limites d'intégration (frontière F) sont arbitraires :

$$\boxed{\frac{\partial \Psi_{(i)}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x_j} (J_{(ji)c} + J_{(ji)l}) + \sigma_{(i)}} \quad (I.2.10)$$

Cette équation représente le bilan local d'une grandeur extensive quelconque et traduit un formalisme eulérien ; elle s'applique à toute phase, matérielle ou non, dans un référentiel inertiel galiléen (Marsden et Hughes, 1994 ; Dennery, 1995).

Une démonstration mathématique complète du problème discutant les fondements des équations (I.2.1-10) est disponible dans les ouvrages de Lindsay et Margenau (1981), Duvaut (1990) ; Marsden et Hughes (1994) et Wilmski (1998).

Note I.2- Cas des référentiels non inertiels : On peut dans ce cas montrer (Dennery, 1995 ; Wilmski, 1998), par une transformation euclidienne des équations de bilan dérivant de l'équation (I.2.10), qu'à partir du moment où les opérateurs sont correctement définis dans le référentiel non inertiel, seul le bilan quantité de mouvement apparaît non objectif (non invariant), les autres bilans n'étant pas affectés par la transformation. Il faut alors remplacer le terme de source du bilan $\vec{\sigma}$ par une source apparente $\vec{\sigma}^a$ avec $\vec{\sigma}^a = \vec{\sigma} + \vec{\pi}$ où $\vec{\pi}$ représente un terme de source inertiel. Ce terme est défini par Dennery (1995, p. 203-205) et Wilmski (1998, p. 39-70). Il est la somme de sources centrifuges permanentes (force de Coriolis et force directe centrifuge) et de sources de déplacement transitoires. Le choix approprié du repère permet d'annuler le travail des forces transitoires, alors que la force de Coriolis ne donne lieu à aucun travail. Seul le travail de la force centrifuge définit une énergie cinétique centrifuge dont la contribution doit apparaître dans le bilan d'énergie totale.

2.1.1.2- Bilans Substantiel et Particulaire

On peut envisager un type de présentation légèrement différent, plus proche du formalisme lagrangien de la mécanique - mais uniquement pour une phase matérielle - en choisissant une frontière mobile qui suit la matière dans son mouvement. La frontière S^* et le volume V^* se déplacent avec la matière, ce qui présente deux conséquences immédiates :

- les termes de convection par transport et liés à la frontière mobile sont identiques puisque le volume V^* se déplace avec la frontière : $\vec{v}_f = \vec{v}_l$;

- les seules densités de flux concernées sont donc des termes de conduction.

La densité de flux de $\Psi_{(i)}$ à travers la frontière F^* s'écrit alors $-\iint_{S^*} J_{(ji)c} \times d\vec{S}$, ce qui conduit au bilan

substantiel suivant :

$$\boxed{\frac{D\Psi_{(i)}}{Dt} = - \iint_{S^*} J_{(ji)c} \times d\vec{S} + \iiint_{V^*} \sigma_{(i)} dV} \quad (I.2.11)$$

la notation D/Dt représente la dérivée particulaire, que l'on peut relier aux dérivées partielles du formalisme eulérien par les relations :

- pour un scalaire : $\frac{Da}{Dt} = \frac{\partial a}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} a$

- pour un vecteur : $\frac{D\vec{a}}{Dt} = \frac{\partial \vec{a}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{a}$ où il est préférable d'utiliser en coordonnées curvilignes

l'opérateur $\frac{1}{2} \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{v} \cdot \vec{a}) - \vec{v} \times \overrightarrow{\text{rot}} \vec{a}$ à la place de $(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{a}$.

De la même façon que précédemment, on obtiendra le bilan particulaire en développant la différentielle $\frac{D\Psi_{(i)}}{Dt}$:

$$\frac{D\Psi_{(i)}}{Dt} = \frac{D}{Dt} \iiint_{V^*} \psi_{(i)} dV = \frac{D}{Dt} \iiint_{V^*} \rho \dot{\Psi}_{(i)} dV \quad (\text{I.2.12})$$

par suite :

$$\frac{D\Psi_{(i)}}{Dt} = \frac{D}{Dt} \iiint_{V^*} \rho \dot{\Psi}_{(i)} dV = \iiint_{V^*} \rho \frac{D\dot{\Psi}_{(i)}}{Dt} dV + \iiint_{V^*} \dot{\Psi}_{(i)} \frac{D}{Dt}(\rho dV) \quad (\text{I.2.13})$$

Comme la masse élémentaire ρdV est indépendante du temps conformément à l'hypothèse du bilan substantiel, la dernière intégrale est nulle et on obtient :

$$\frac{D\Psi_{(i)}}{Dt} = \iiint_{V^*} \rho \frac{D\dot{\Psi}_{(i)}}{Dt} dV \quad (\text{I.2.14})$$

ce qui donne, par identification avec le bilan substantiel (I.2.11) :

$$\iiint_{V^*} \rho \frac{D\dot{\Psi}_{(i)}}{Dt} dV = - \iint_{S^*} J_{(ji)c} \dot{\times} d\vec{S} + \iiint_{V^*} \sigma_{(i)} dV \quad (\text{I.2.15})$$

L'utilisation du théorème d'Ostrogradski (I.2.9) conduit immédiatement à l'expression du bilan particulaire, qui doit être identiquement nulle :

$$\boxed{\rho \frac{D\dot{\Psi}_{(i)}}{Dt} = - \frac{\partial}{\partial x_j} J_{(ji)c} + \sigma_{(i)}} \quad (\text{I.2.16})$$

Les bilans locaux sur la phase matérielle qui découlent de la relation (I.2.10) ou de la relation (I.2.16) seront établis dans deux paragraphes différents suivant qu'il existe un couplage "faible" ou "fort" entre la phase matérielle et le champ électromagnétique. Nous verrons en effet que si le milieu matériel est soit chargé soit sillonné de courants de convection, le problème est dit non linéaire au regard de l'électrodynamique, et il existe un couplage fort entre la phase matérielle et les champs. Si tel n'est pas le cas, le problème est dit linéaire et il suffit dans ce cas de résoudre une équation d'onde (ou sa forme énergétique), ce qui se fait indépendamment des bilans de la phase matérielle (mais pas des propriétés du milieu !). Le couplage faible apparaît alors via les phénomènes d'absorption et d'émission du rayonnement et des transformations énergétiques opérées par la phase matérielle, ainsi que via les phénomènes de diffusion du rayonnement (réfraction, réflexion, diffraction).

2.1.2- Généralisation aux Référentiels Inertiels Relativistes

2.1.2.1- Bilans Locaux

Pour pouvoir intégrer l'électrodynamique au formalisme précédent, il est nécessaire de généraliser cette approche aux référentiels inertiels relativistes (même pour de modestes applications de procédé !), et ceci

pour deux raisons qui sont intimement liées (Cornet, 2005). Les équations de l'électrodynamique sont valables en relativité et intègrent la vitesse de la lumière c . Elles doivent également vérifier l'invariance dans l'espace où elles sont définies. C'est le fondement de la relativité restreinte, et on est donc amené à définir un espace ponctuel à 4 dimensions (espace-temps ou hyperspace), ou espace de Lorentz, dans lequel on pourra généraliser le formalisme du paragraphe précédent.

Dans tout ce qui suit, les quadri-vecteurs (4-vecteurs) et les quadri-pseudotenseurs (4-pseudotenseurs) seront notés avec des indices grecs, pour les différentier des vecteurs et tenseurs tridimensionnels pour lesquels on a utilisé les indices romains. Un résumé de calcul tensoriel dans les espaces ponctuels peut être consulté dans les ouvrages de Landau et Lifchitz (1994a) et Post (1997).

Les 4-vecteurs et 4-pseudotenseurs covariants seront notés $A_\lambda = (-a, \vec{A})$ et $A_{\lambda\mu}$ (capacité scalaire) ; les 4-vecteurs et 4-pseudotenseurs contravariants seront notés $A^\lambda = (-\frac{a}{c^2}, -\vec{A})$ et $A^{\lambda\mu}$ (densité scalaire). Le passage d'un 4-vecteur covariant à un 4-vecteur contravariant se fait au moyen du tenseur métrique $g^{\lambda\mu}$:

$$g^{\lambda\mu} = g_{\lambda\mu} = \begin{bmatrix} c^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \text{ avec } g_{\lambda\mu} A^\mu = A_\lambda \text{ et } g^{\lambda\mu} A_\mu = A^\lambda$$

Si l'espace est euclidien et la base orthonormée, on a $A^\mu = A_\mu$.

Le 4-vecteur des coordonnées s'écrit $x^\lambda = (t, x_i)$ où $x^0 = t$, $x^1 = x$, $x^2 = y$, $x^3 = z$

Le 4-gradient d'un scalaire s'écrit $\overrightarrow{\text{grad}}_\mu \varphi = (\frac{\partial \varphi}{\partial t}, \overrightarrow{\text{grad}} \varphi)$ et la 4-divergence d'un 4-vecteur est

$$\text{div}_\mu A^\mu = \frac{\partial A^\mu}{\partial x^\mu} = \frac{\partial A^0}{\partial t} + \text{div} \vec{A} = \frac{\partial a}{\partial t} + \text{div} \vec{A}.$$

A partir de ces définitions, on est en mesure de généraliser les relations de bilans obtenues au paragraphe précédent. Nous examinerons successivement le cas d'un bilan scalaire ou vectoriel. En effet, dans le premier cas, le terme de densité de flux est un 4-vecteur que l'on peut définir sans ambiguïté, $J_{c+l}^\mu = (\psi, \vec{J}_{c+l})$. Il est alors facile de réécrire sous forme généralisée l'équation (I.2.10) :

$$\boxed{\frac{\partial J_{c+l}^\mu}{\partial x^\mu} = \sigma} \quad (\text{I.2.17})$$

qui représente le bilan local de $\Psi_{(i)}$ dans l'espace de Lorentz, et qui restitue, dans un espace galiléen, une équation scalaire en divergence et $\partial/\partial t$.

Dans le cas d'un bilan vectoriel local dans l'espace de Lorentz, le terme de densité de flux est un 4-tenseur et le bilan se met sous la forme :

$$\boxed{\frac{\partial J_{c+l}^{\lambda\mu}}{\partial x^\mu} = \sigma^\lambda} \quad (\text{I.2.18})$$

où σ^λ est un 4-vecteur source.

Il reste à définir le 4-tenseur $J_{c+l}^{\lambda\mu}$ qui peut prendre deux formes différentes suivant qu'il s'agit d'un bilan sur une phase matérielle (quantité de mouvement) ou d'un bilan de grandeur extensive du champ.

Dans le cas d'un bilan sur une phase matérielle, le 4-tenseur $J_{c+l}^{\lambda\mu}$ est un tenseur vrai, symétrique. Dans le cadre de la limite non relativiste qui est le seul cas concernant les applications en procédique, il s'écrit :

$$J_{c+l}^{\lambda\mu} = \begin{bmatrix} J^{00} & \psi_x & \psi_y & \psi_z \\ \psi_x & J_{(xx)c+l} & J_{(xy)c+l} & J_{(xz)c+l} \\ \psi_y & J_{(yx)c+l} & J_{(yy)c+l} & J_{(yz)c+l} \\ \psi_z & J_{(zx)c+l} & J_{(zy)c+l} & J_{(zz)c+l} \end{bmatrix} \quad (I.2.19)$$

c'est à dire que ce 4-tenseur est composé de 3 termes distincts, un scalaire $J^{00} = J_{00}$, un 3-vecteur $J^{0\mu} = \vec{\psi}$ représentant une densité volumique, et un 3-tenseur $J_{(ij)c+l} = J_{(ji)c+l}$ représentant la densité de flux par convection et conduction. Dans le cas non relativiste, on montre à partir du tenseur d'énergie-impulsion du système (Landau et Lifchitz, 1994b) que l'on a pour la quantité de mouvement : $J^{00} = \rho \dot{U} + \frac{1}{2} \rho v^2$, densité d'énergie du fluide, $\psi_i = \rho \vec{v}_i$, et $J_{(ij)c+l} = \Pi_{ij} + \rho v_i v_j$ avec $\Pi_{ij} = \tau_{ij} + P \delta_{ij}$. Avec cette définition, l'équation (I.2.18) restitue à partir des composantes spatiales $x^1 = x$, $x^2 = y$, $x^3 = z$, le bilan de quantité de mouvement (Landau et Lifchitz, 1994b) ; la composante temporelle conduisant à une équation colinéaire. Cette approche ne présente aucun intérêt pour les applications en procédés puisque le bilan de quantité de mouvement peut facilement être obtenu à partir de l'équation (I.2.10) ; elle est donnée ici pour garder sa généralité à cette présentation qui relève essentiellement des applications à l'électrodynamique.

Dans le cas d'un bilan des grandeurs extensives du champ, les termes de densité de flux sont assimilables à des termes de conduction, puisque forcément indépendants de la phase matérielle ; dans ce cas, l'indice "l" ne se justifie plus dans la définition du 4-tenseur. Ceci montre bien la nature locale des équations de l'électrodynamique et la nécessité de travailler en grandeurs moyennes spatiales pour établir des équations de type "Bernoulli généralisé" ou bilans thermiques et entropiques...

Le terme en densité de flux est alors un 4-pseudotenseur antisymétrique (c'est une densité scalaire). Il s'agit en réalité d'un bi-vecteur qui doit être défini, compte tenu de nos conventions par :

$$J_c^{\lambda\mu} = \begin{bmatrix} 0 & \psi_x & \psi_y & \psi_z \\ -\psi_x & 0 & J_z & -J_y \\ -\psi_y & -J_z & 0 & J_x \\ -\psi_z & J_y & -J_x & 0 \end{bmatrix} \quad (I.2.20)$$

$\vec{\psi}$ est appelé vecteur polaire, et \vec{J}_c est un vecteur axial. La démonstration conduisant à la structure du tenseur (I.2.20) se trouve dans les ouvrages de Landau et Lifchitz (1994a) et Post (1997) et nécessite de recourir à des méthodes variationnelles ; on peut également établir cette expression à partir du tenseur d'énergie-impulsion du champ dont l'expression sera discutée dans le paragraphe suivant. Cette équation restitue dans un repère galiléen, une équation vectorielle en rotationnel et $\partial/\partial t$, et une équation scalaire en divergence qui conduisent aux deux équations non homogènes de Maxwell (voir paragraphe suivant).

La différence de structure entre les expressions (I.2.19) et (I.2.20) vient du fait que sur la phase matérielle, on obtient le bilan en considérant un mouvement dans un champ constant, alors que pour établir le bilan des champs, on considère un mouvement donné et on fait varier les potentiels des champs qui jouent alors le rôle de "coordonnées".

2.1.2.2- Application au Bilan de Grandeur Extensive du Champ Électromagnétique

Les relations (I.2.17, I.2.18, I.2.20) concernent plus particulièrement les bilans de l'électrodynamique et peuvent être appliquées au cas du bilan de grandeurs extensives du champ électromagnétique.

A titre d'illustration, nous pouvons montrer comment l'équation (I.2.17) permet d'obtenir aisément l'équation de continuité d'un milieu chargé, qui est une des équations fondamentales de l'électrodynamique, mais qui est contenue par ailleurs dans le système de Maxwell.

En définissant le quadrivecteur courant par $J_{c+l}^\mu = (\rho_e, \vec{J}_{c+l}) = (J^0, \vec{J}_{c+l})$ et en remarquant qu'il ne peut y avoir de source de charge car il y a conservation, on a immédiatement à partir de (I.2.17) :

$$\boxed{\frac{\partial J_{c+l}^\mu}{\partial x^\mu} = \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \text{div } \vec{J}_{c+l} = 0} \quad (\text{I.2.21})$$

qui est bien un bilan de charge $\Psi = Q$ [C] sur la phase matérielle, pouvant s'obtenir directement à partir de l'équation (I.2.10).

Par contre, l'obtention du bilan de grandeurs extensives du champ électromagnétique nécessite de façon incontournable d'avoir recours aux relations (I.2.18 et I.2.20) dans la mesure où, compte tenu de ce qui a déjà été dit, ce bilan ne peut s'écrire que dans un référentiel relativiste. On définit alors un 4-tenseur des excitations électrique et magnétique de la forme (I.2.20) :

$$J_c^{\lambda\mu} = G^{\lambda\mu} = \begin{bmatrix} 0 & G^{01} & G^{02} & G^{03} \\ G^{10} & 0 & G^{12} & G^{13} \\ G^{20} & G^{21} & 0 & G^{23} \\ G^{30} & G^{31} & G^{32} & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & D_x & D_y & D_z \\ -D_x & 0 & H_z & -H_y \\ -D_y & -H_z & 0 & H_x \\ -D_z & H_y & -H_x & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I.2.22})$$

et un 4-vecteur source, qui est justement dans ce cas le 4-vecteur courant du bilan précédent $J^\lambda = (\rho_e, \vec{J})$. L'équation (I.2.18) donne alors le bilan :

$$\boxed{\frac{\partial G^{\lambda\mu}}{\partial x^\mu} = J^\lambda} \quad (\text{I.2.23})$$

En prenant les 3 composantes spatiales de (I.2.23), $\lambda = 1, 2, 3$, on obtient :

$$\begin{cases} \partial_0 G^{10} + \partial_1 G^{11} + \partial_2 G^{12} + \partial_3 G^{13} = J^1 \\ \partial_0 G^{20} + \partial_1 G^{21} + \partial_2 G^{22} + \partial_3 G^{23} = J^2 \\ \partial_0 G^{30} + \partial_1 G^{31} + \partial_2 G^{32} + \partial_3 G^{33} = J^3 \end{cases}$$

soit :

$$\begin{cases} -\frac{\partial D_x}{\partial t} + \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = J_x \\ -\frac{\partial D_y}{\partial t} - \frac{\partial H_z}{\partial x} + \frac{\partial H_x}{\partial z} = J_y \\ -\frac{\partial D_z}{\partial t} + \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = J_z \end{cases}$$

qui se met directement sous la forme

$$\boxed{\vec{\text{rot}} \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J}} \quad (\text{I.2.24})$$

En prenant la composante temporelle de (I.2.23), on obtient :

$$\partial_0 G^{00} + \partial_1 G^{01} + \partial_2 G^{02} + \partial_3 G^{03} = J^0$$

soit :

$$\frac{\partial D_x}{\partial x} + \frac{\partial D_y}{\partial y} + \frac{\partial D_z}{\partial z} = \rho_e$$

qui s'écrit :

$$\boxed{\text{div } \vec{D} = \rho_e} \quad (\text{I.2.25})$$

Les équations (I.2.24-25) représentent les deux équations non homogènes de Maxwell. On peut donner au moins deux raisons pour prouver que les équations (I.2.23-25) sont bien des bilans. Premièrement, la relation générale (I.2.23) peut être établie par le principe de moindre action qui est une méthode variationnelle très générale, concurrente de l'approche présentée au paragraphe précédent pour l'établissement des bilans de quantité

de mouvement dans le formalisme lagrangien ou eulérien (Panofsky et Phillips, 1962 ; Goldstein, 1980 ; Landau et Lifchitz, 1994a). Appliquée aux potentiels du champ électromagnétique, elle conduit à la relation (I.2.23) (cette démonstration est donnée en appendice I.1). Deuxièmement, on peut montrer que ces relations sont des bilans de grandeurs extensives du champ, ce qui est une condition requise. En effet, lorsque l'on applique le principe de moindre action à une densité lagrangienne (\mathcal{L}) pour un milieu continu, on obtient les équations de Lagrange de la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q} = 0 \quad (\text{I.2.26})$$

où q représente les coordonnées généralisées. Dans ce cas, la quantité $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}$ représente bien une densité de

quantité de mouvement, d'unité $\left[\frac{\vec{\Psi}}{\text{m}^3} \right] = [\vec{\Psi}]$ avec $\vec{\Psi} = \vec{p}$, soit un bilan de quantité de mouvement. Par analogie,

lorsqu'on fait varier les potentiels du champ A_μ pour obtenir l'équation (I.2.23), on obtient une formulation intermédiaire de la forme :

$$\frac{\partial}{\partial x_\lambda} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial A_\mu}{\partial x^\lambda} \right)} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A_\mu} = 0 \quad (\text{I.2.27})$$

où le terme $\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \left(\frac{\partial A_\mu}{\partial x^\lambda} \right)}$ définit l'unité du bilan. Si l'on choisit la composante temporelle $\lambda = 0, x^0 = t$, on obtient

un bilan de $\vec{\Psi} = [\text{C.m}]$. Si l'on prend les composantes spatiales $\lambda = 1, 2, 3$, on obtient un bilan de $\vec{\Psi} = [\text{A.m}^2]$. Or il est par ailleurs connu par l'analyse thermodynamique de l'électrodynamique (Haase, 1990) que les deux grandeurs extensives fondamentales des champs (qui servent d'ailleurs à redéfinir l'enthalpie des milieux polarisés ; voir paragraphe 3) sont :

- le moment électrique local $\vec{p} = \vec{\Phi}V$ d'unité $[\text{C.m}]$;
- le moment magnétique local $\vec{m} = \vec{\mathcal{M}}V$ (ou $\vec{j} = \vec{j}V$) d'unité $[\text{A.m}^2]$;

ce qui est en parfait accord avec les équations (I.2.24-25).

Pour terminer ce paragraphe, il est important de noter, que l'équation (I.2.27) peut se mettre sous la forme simplifiée (Landau et Lifchitz, 1994a) :

$$\frac{\partial T_\lambda^\mu}{\partial x^\mu} = 0 \quad (\text{I.2.28})$$

où les composantes contravariantes du 4-tenseur $T^{\lambda\mu}$ constituent le tenseur d'énergie-impulsion des champs qui peut être défini de deux façons (De Groot, 1969 ; Landau et Lifchitz, 1994a) ; symétrique (convention dite d'Abraham) :

$$T^{\lambda\mu} = \begin{bmatrix} w & \frac{S_x}{c} & \frac{S_y}{c} & \frac{S_z}{c} \\ \frac{S_x}{c} & T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ \frac{S_y}{c} & T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ \frac{S_z}{c} & T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{I.2.29})$$

où \vec{S} est le vecteur de Poynting $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$, w la densité d'énergie du champ $w = \frac{1}{2}(\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B})$, et T_{ij} le 3-tenseur des contraintes de Maxwell dont l'expression est couplée au tenseur d'énergie-impulsion de la phase matérielle et dépend de la convention choisie pour le définir (voir paragraphe 3) ; ou antisymétrique (convention dite de Minkowski) :

$$T^{\lambda\mu} = \begin{bmatrix} w & \frac{S_x}{c} & \frac{S_y}{c} & \frac{S_z}{c} \\ c(D_x \times B_x) & T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ c(D_y \times B_y) & T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ c(D_z \times B_z) & T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} \quad (I.2.30)$$

L'importance de ce tenseur d'énergie-impulsion est grande puisqu'il peut-être à la base *a posteriori* de l'établissement des équations (I.2.18 et I.2.23) via (I.2.27-28) et que dans les cas d'interaction non linéaire entre la phase matérielle et les champs, les bilans de quantité de mouvement et d'énergie sont étroitement imbriqués via le tenseur des contraintes de Maxwell T_{ij} et le tenseur de pression Π_{ij} (paragraphe 3).

2.2- Équations Complémentaires

2.2.1- Relations entre Champs et Potentiels

Pour pouvoir établir les bilans d'énergie mécanique et exploiter le bilan d'énergie totale de la phase matérielle, notamment pour pouvoir dériver les bilans d'énergie interne et d'entropie en vue d'applications thermodynamiques ou énergétiques, il est nécessaire de disposer des relations entre les champs, qui interfèrent avec la phase matérielle, et leurs potentiels (rappelons qu'il n'y a conservation que de la quantité de mouvement totale : phase matérielle plus champs). Ce type de relations est encore plus important si l'on se place dans le cadre de l'électrodynamique puisque le fondement même de cette science repose sur les équations de Maxwell dont deux caractérisent le champ.

De façon tout à fait conventionnelle, nous considérerons ici deux cas ; celui des champs constants qui dérivent d'un potentiel scalaire, et celui des champs variables.

Typiquement, en ce qui concerne les champs constants, on peut être confronté à 3 catégories de champs qui dérivent d'un potentiel scalaire Φ :

- le champ de pesanteur $\vec{g} = -\vec{\text{grad}} \varphi$ (I.2.31) ;
- le champ lié à une action centrifuge dans un repère propre $\omega_r^2 \vec{r} = -\vec{\text{grad}} \varphi$ (I.2.32) ;
- le champ électrostatique $\vec{E} = -\vec{\text{grad}} V$ (I.2.33).

Ces champs à distance créent des forces volumiques conservatives en tout point du milieu macroscopique qui apparaissent comme des termes de source du bilan de quantité de mouvement, et dont le travail réversible s'intègre dans les bilans d'énergie mécanique et interne. Il est à noter que certaines forces comme la force de Coriolis ($\vec{F} = 2\rho\vec{v} \times \vec{\omega}$) et la force de Laplace ($\vec{F} = \vec{j} \times \vec{B}$ dont nous discutons plus loin) ne créent aucun travail.

L'équation de l'électrostatique (I.2.33) peut être généralisée au cas des champs variables \vec{E} et \vec{B} de l'électrodynamique en faisant intervenir le potentiel vecteur \vec{A} :

$$\vec{E} = -\vec{\text{grad}} V - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (I.2.34)$$

$$\vec{B} = \vec{\text{rot}} \vec{A} \quad (I.2.35)$$

En prenant le rotationnel de (I.2.34) et la divergence de (I.2.35), et comme $\vec{\text{rot}} \vec{\text{grad}} = 0$ et $\vec{\text{div}} \vec{\text{rot}} = 0$, on obtient immédiatement les deux équations homogènes de Maxwell :

$$\boxed{\text{div} \vec{B} = 0} \quad (\text{I.2.36})$$

$$\boxed{\vec{\text{rot}} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0} \quad (\text{I.2.37})$$

Notons que dans le cadre d'un repère inertiel relativiste que nous avons utilisé plus haut, ces deux équations peuvent se mettre sous une forme unique, en définissant le 4-tenseur covariant des champs $F_{\lambda\mu}$:

$$F_{\lambda\mu} = \frac{\partial A^\nu}{\partial x^\lambda} - \frac{\partial A^\lambda}{\partial x^\nu} = \vec{\text{rot}} A^\mu = \begin{bmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & B_z & -B_y \\ E_y & -B_z & 0 & B_x \\ E_z & B_y & -B_x & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I.2.38})$$

à partir duquel (I.2.36-37) s'écrivent :

$$\frac{\partial F_{\nu\rho}}{\partial x^\mu} + \frac{\partial F_{\rho\mu}}{\partial x^\nu} + \frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial x^\rho} = 0 \quad \text{ou sous forme condensée, } \partial_{[\mu} F_{\nu\rho]} = 0 \quad (\text{I.2.39})$$

qui n'est en aucun cas un bilan, mais une relation entre le champ et le potentiel vecteur généralisé.

***Note I.3 :** Dans ses deux remarquables ouvrages, Truesdell (Truesdell et Toupin, 1960 ; Truesdell et Noll, 1965) répertorie les six grandeurs majeures qui se conservent en physique classique : la masse, l'impulsion, le moment de quantité de mouvement, l'énergie totale, la charge et le flux magnétique, en remarquant également qu'il n'est pas possible d'avoir un traitement unifié sans rajouter le deuxième principe de la thermodynamique. Il précise que les deux dernières relations de conservation (charge et flux magnétique) permettent de généraliser la mécanique des milieux continus aux applications de l'électrodynamique. Cette vision est tout à fait partielle car ces deux relations ne suffisent absolument pas à traiter la plupart des applications de ce domaine. Il faut pour cela disposer des équations de Maxwell déjà citées :*

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad (\text{I.2.36})$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (\text{I.2.37})$$

$$\text{div} \vec{D} = \rho_e \quad (\text{I.2.25})$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J} \quad (\text{I.2.24})$$

qui ne peuvent pas être établies par un bilan classique (relation I.2.10), à l'exception de (I.2.36) qui est un bilan de flux magnétique Φ [Wb].

D'autre part, la conservation de la charge $-\text{div} \vec{J} = \frac{\partial \rho_e}{\partial t}$ (autre bilan) peut simplement être obtenue à

partir des équations (I.2.24-25). En effet, en appliquant à (I.2.24) l'identité $\vec{\text{div}} \vec{\text{rot}} \equiv 0$, on a :

$$\vec{\text{div}} \vec{\text{rot}} \vec{H} - \vec{\text{div}} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{\text{div}} \vec{J}, \text{ donc } \vec{\text{div}} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{\text{div}} \vec{J} = 0. \text{ Or, à l'aide de (I.2.25), } \vec{\text{div}} \left(\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} (\vec{\text{div}} \vec{D}) = \frac{\partial \rho_e}{\partial t},$$

ce qui conduit bien à $-\text{div} \vec{J} = \frac{\partial \rho_e}{\partial t}$.

Si l'on applique la même identité à l'équation (I.2.37), on obtient : $\vec{\text{div}} \vec{\text{rot}} \vec{E} + \vec{\text{div}} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$; ce qui

conduit soit à $\text{div} \vec{B} = 0$, soit à $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$. Comme l'électrodynamique étudie des phénomènes qui dépendent du

temps par nature, la deuxième possibilité est exclue ! On retrouve donc l'équation (I.2.36) qui apparaît alors inutile pour traiter les problèmes de propagation car elle est contenue dans (I.2.25). Il s'agit donc d'un bilan surtout utile en électrostatique, qui peut s'obtenir aussi à partir de (I.2.37), ou de la définition du champ électromagnétique variable (c'est le cas dans cette présentation).

Quoiqu'il en soit, il est clair qu'une présentation unifiée de la mécanique des milieux continus avec l'électrodynamique ne peut pas se faire sans une approche telle que celle qui est envisagée dans ce document, et que s'il faut définir un nombre minimum de bilans, il s'agit d'ajouter aux quatre relations de conservation classiques les deux équations non homogènes de Maxwell (une fois posées les relations entre champs et potentiels !).

2.2.2- Équations Constitutives

Le passage d'un bilan à une équation de champ de grandeur intensive conduisant à l'information recherchée passe par le choix d'équations constitutives, ou équations du milieu, adaptées au cas traité.

2.2.2.1- Phase Matérielle

Les trois principales contributions pour la phase matérielle conduisant aux flux de quantité de mouvement, énergie et masse à partir des gradients ou forces généralisées sont bien connues dans les cas simples (milieu isotrope) :

- une loi rhéologique pour l'écoulement du fluide ; par exemple loi de Newton

$$\tau_{ij} = -\eta \left[\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \text{div} \vec{v} \delta_{ij} \right], \text{ ou la loi de Hooke pour les milieux élastiques}$$

$$\sigma_{ij} = -2\mu \varepsilon_{ij} + \lambda \text{div} \vec{v} \delta_{ij} \text{ (}\lambda \text{ et } \mu \text{ étant les coefficients de Lamé et } \varepsilon_{ij} \text{ le tenseur des déformations) ;}$$

- loi de Fourier $\vec{J}_Q = -k_T \vec{\text{grad}} T$, dans un domaine restreint de température ;

- loi de Fick généralisée $\vec{J}_j = -C \sum_i D_{ji} \Gamma_{ji} \vec{\text{grad}} x_i$ où le facteur thermodynamique

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j}. \text{ Dans les cas où les phénomènes électrochimiques prévalent, cette loi doit être}$$

remplacée par la loi d'Ohm (qui n'est valable qu'en l'absence de gradient de concentration, sinon, il faut combiner les deux lois) $\vec{j} = \sum_i z_i \vec{J}_i = \sigma_e \vec{E}$, les densités de flux individuelles étant données par

$$\vec{J}_i = z_i u_i C_i \vec{E} = -z_i u_i C_i \vec{\text{grad}} V = C_i (\vec{v}_i - \vec{v}) \text{ où } u_i \text{ est la mobilité, } z_i = \pm nF \text{ et } z_i u_i \vec{E} = \vec{v}_i - \vec{v} \text{ est la vitesse de migration.}$$

De plus, il faut en toute rigueur tenir compte de contributions liées aux effets croisés qui sont définis par le principe de Curie, pour lesquelles on trouvera d'excellentes présentations dans les articles de Kirkwood et Crawford (1952), et Bird *et al.* (1955). Une généralisation de ce problème, ainsi qu'une discussion des relations d'Onsager-Casimir est donnée dans les ouvrages traitant de la thermodynamique des processus irréversibles de De Groot et Mazur (1984) et Haase (1990). Ces relations phénoménologiques, ne peuvent pas être obtenues par la mécanique statistique, mais récemment, Slattery (1999) a montré que l'on pouvait généralement les obtenir par le principe d'invariance référentielle associé au second principe de la thermodynamique. Il s'agit en réalité d'un problème théorique d'importance qui ne sera vraisemblablement tranché que par une approche variationnelle.

2.2.2.2- Champs

Dans le cadre de cette présentation, nous nous limiterons au cas des milieux linéaires (indépendant des champs), isotropes (indépendant de la direction), homogènes (indépendant de la position). Les propriétés du milieu sont alors définies par des grandeurs scalaires et non tensorielles. Cette hypothèse restrictive convient malgré tout à toutes les applications de procédés envisagées ici.

Les équations constitutives de l'électrodynamique relient alors les excitations (définissant les forces) aux champs par :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{I.2.40})$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu} \vec{B} \quad (\text{I.2.41})$$

où ϵ est la permittivité et μ la perméabilité du milieu, reliées entre elles par :

$$\epsilon\mu = \frac{1}{c^2} \quad (\text{I.2.42})$$

On définit également des grandeurs relatives $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ (ou constante diélectrique) et $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$. Les polarisations électrique \vec{P} et magnétique \vec{J} sont par ailleurs définies par :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{I.2.43})$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{J} \quad (\text{I.2.44})$$

(on définit aussi alternativement la magnétisation $\vec{M} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{H} = \frac{\vec{J}}{\mu_0}$)

et reliées aux propriétés du milieu par :

$$\vec{P} = \kappa_e \vec{E} \quad (\text{I.2.45})$$

$$\vec{J} = \chi_m \vec{H} \quad (\text{I.2.46})$$

où κ_e et χ_m sont respectivement les susceptibilités électrique et magnétique qui sont définies indifféremment de façon dimensionnelle ou non, suivant les auteurs, par :

$$\kappa_e = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \quad (\text{I.2.47})$$

$$\kappa_e^\circ = \frac{\kappa_e}{\epsilon_0} = \epsilon_r - 1 \quad (\text{I.2.48})$$

$$\chi_m = \mu_0 (\mu_r - 1) \quad (\text{I.2.49})$$

$$\chi_m^\circ = \frac{\chi_m}{\mu_0} = \mu_r - 1 \quad (\text{I.2.50})$$

Notons que les deux grandeurs extensives majeures de l'électrodynamique dérivent de la polarisation électrique et magnétique par :

$$\vec{p} = \vec{P}V, \text{ moment électrique local}$$

$$\vec{m} = \vec{J}V, \text{ moment magnétique local (on peut aussi prendre } \vec{J}V \text{)}$$

Il est encore possible ici de généraliser cette présentation au cas d'un référentiel inertiel relativiste en donnant la relation constitutive qui relie le 4-tenseur excitation $G^{\lambda\mu}$ au 4-tenseur champ $F_{\lambda\mu}$, via un 4-tenseur des propriétés du milieu $\chi^{\lambda\mu\nu\rho}$. D'après (I.2.22) et (I.2.38), on a :

$$G^{\lambda\mu} = \begin{bmatrix} 0 & D_x & D_y & D_z \\ -D_x & 0 & H_z & -H_y \\ -D_y & -H_z & 0 & H_x \\ -D_z & H_y & -H_x & 0 \end{bmatrix} \text{ et } F_{\lambda\mu} = \begin{bmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & B_z & -B_y \\ E_y & -B_z & 0 & B_x \\ E_z & B_y & -B_x & 0 \end{bmatrix}$$

ce qui donne à la place de (I.2.40-41) :

$$G^{\lambda\nu} = \frac{1}{2} \chi^{\lambda\nu\mu\rho} F_{\mu\rho} \quad (\text{I.2.51})$$

où le tenseur χ présente $4^4 = 256$ composantes, mais se réduit dans le cas des milieux linéaires, isotropes, homogènes à un tenseur de la forme (Post, 1997) :

$\chi^{\lambda\mu\nu\rho}$		$-E$			B		
		$\lambda\nu = 01$	02	03	$\lambda\nu = 23$	31	12
D	$\mu\rho = 01$	$-\varepsilon$	0		0		
	02		$-\varepsilon$			0	
	03	0		$-\varepsilon$			0
H	$\mu\rho = 23$	0			$1/\mu$		0
	31		0			$1/\mu$	
	12			0	0		$1/\mu$

A ces relations fondamentales, il faut rajouter la loi d'Ohm, déjà mentionnée pour le milieu matériel, qui relie le champ électrique au courant de conduction :

$$\vec{j} = \sigma_e \vec{E} = \frac{\vec{E}}{\Re} \quad (\text{I.2.52})$$

où σ_e est la conductivité du milieu et \Re la résistivité.

2.2.2.3 Propriétés Optiques

Les équations du milieu (I.2.40-42) ne sont pas indépendantes des propriétés optiques du milieu matériel, c'est à dire de l'indice de réfraction du milieu m .

Dans le cas d'un diélectrique parfait ($\Re \rightarrow \infty$), la résistivité électrique est très grande, et le rayonnement n'est pas absorbé. Le coefficient d'extinction κ tend donc vers zéro ($\kappa \rightarrow 0$). On a alors une relation très simple pour l'indice de réfraction réel $m = n$ du milieu, en vertu de la relation (I.2.42) :

$$n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} = \frac{c_0}{c} \quad (\text{I.2.53})$$

$$\text{ou encore, au choix } n^2 = \varepsilon \mu c_0^2$$

Dans le cas d'un milieu conducteur, le rayonnement est absorbé et on a cette fois-ci \Re et κ quelconques, si bien que l'indice de réfraction du milieu est complexe.

En prenant comme référence la notation complexe $e^{+i\omega t}$ (le signe de la partie imaginaire dépend de la convention prise pour la méthode des grandeurs complexes qui consiste à n'écrire qu'un seul des 2 termes conjugués de la somme), on a :

$$m = n - i\kappa = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} = \frac{c_0}{c} \quad (\text{I.2.54})$$

ce qui impose de définir une fonction diélectrique complexe :

$$\hat{\varepsilon}_r = \varepsilon'_r - i\varepsilon''_r \quad (\text{I.2.55})$$

où $\varepsilon''_r = \frac{\sigma_e}{\varepsilon_0 \omega}$ avec $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$ et $\varepsilon'_r = 1 + \kappa_e^2$. Du point de vue énergétique, la grandeur ε''_r tient compte des pertes par effet Joule dans le milieu. Pour cette raison, on pose souvent :

$$\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} = \frac{\sigma_e}{\varepsilon \omega}$$

l'angle δ étant appelé "angle de pertes".

Il est important de noter malgré tout que les relations du milieu s'écrivent toujours avec les valeurs réelles.

De ce fait, si $\mu = \mu_0$, les propriétés optiques et diélectriques sont reliées par :

$$n^2 - \kappa^2 = \epsilon_r' = \epsilon \mu c_0^2 \quad (\text{I.2.56})$$

$$\epsilon_r'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0} = 2n\kappa \quad \text{ou bien indifféremment} \quad n\kappa = \frac{\mu \lambda_0 c_0}{4\pi \Re \epsilon} \quad (\text{I.2.57})$$

ce qui conduit, en égalant partie réelle et imaginaire, aux relations :

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} + \epsilon_r'}{2}} \quad (\text{I.2.58})$$

$$n = \sqrt{\frac{\mu \epsilon c_0^2}{2} \left\{ 1 + \left[1 + \left(\frac{\lambda_0}{2\pi c_0 \Re \epsilon} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}} \quad (\text{I.2.59})$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_r'^2 + \epsilon_r''^2} - \epsilon_r'}{2}} \quad (\text{I.2.60})$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{\mu \epsilon c_0^2}{2} \left\{ \left[1 + \left(\frac{\lambda_0}{2\pi c_0 \Re \epsilon} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\}} \quad (\text{I.2.61})$$

Notons pour terminer que le coefficient d'extinction κ est une grandeur spectrale, reliée au coefficient d'absorption du milieu a par la relation :

$$a_\lambda = \frac{4\pi\kappa_\lambda}{\lambda_0} \quad (\text{I.2.62})$$

et que le coefficient de diffusion s_λ dépend des principales caractéristiques optiques par la théorie de Lorenz-Mie qui sera exposée dans un autre chapitre (résolution de l'équation d'onde dans un milieu discontinu, c'est à dire composé de particules élémentaires).

3- Formulation des Bilans pour l'Électrodynamique des Milieux Continus

3.1- Équations de Maxwell

Comme cela a été clairement mis en évidence dans ce qui précède, les quatre équations de Maxwell apparaissent en fait comme 2 équations de bilans de moments locaux électrique et magnétique des champs (les 2 équations non homogènes) et 2 équations pour les potentiels variables du champ électromagnétique (les 2 équations homogènes).

Les équations à partir des potentiels variables (éq. I.2.34-35) conduisent immédiatement aux deux premières équations de Maxwell (éq. I.2.36-37) :

$$\boxed{\text{div} \vec{B} = 0} \quad (\text{I.3.1})$$

$$\boxed{\vec{\text{rot}} \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0} \quad (\text{I.3.2})$$

Les deux équations de bilans s'écrivent (paragraphe 2.1.2.2) :

$$\boxed{\text{div } \vec{D} = \rho_e} \quad (\text{I.3.3})$$

$$\boxed{\vec{\text{rot}} \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J}} \quad (\text{I.3.4})$$

Le système d'équations (I.3.1-4) représente les 4 équations macroscopiques de Maxwell (De Groot, 1969 ; Russakoff, 1970), à la base de tout problème d'électrodynamique, y compris en relativité. La mise en œuvre de ces équations nécessite de disposer de relations constitutives qui ont été définies précédemment pour un milieu linéaire, isotrope, homogène.

3.2- Bilans Matière

Le bilan matière sur la phase matérielle peut indifféremment s'écrire en moles ou en masse, suivant les applications envisagées.

3.2.1- Convention Molaire

La charge molaire z' ou z'_k est définie de la façon suivante : $z'_k = n \mathcal{F}$, où $n = \pm 1, 2, \dots$ et un faraday = $\mathcal{F} = 96485$ C/mole.

Nous avons alors :

$$\rho_e = Cz \quad (\text{I.3.5})$$

$$\text{la densité de flux totale } \vec{J} = \vec{J}_v + \vec{j} \quad (\text{I.3.6})$$

$$\vec{J}_v = Cz\vec{v}' = \sum_k C_k z'_k \vec{v}' = \rho_e \vec{v}' \quad (\text{I.3.7})$$

$$\text{loi d'Ohm, } \vec{j} = \sum_k z'_k \vec{J}_k = \sigma_e \vec{E} \quad (\text{I.3.8})$$

$$\vec{J}_k = C_k (\vec{v}_k - \vec{v}') \quad (\text{I.3.9})$$

La conservation locale de la matière est alors donnée par le bilan (en négligeant les phénomènes de diffusion) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_k}{\partial t} &= -\text{div} (C_k \vec{v}_k) + \sum_r v_{kr} r'_r \\ &= -\text{div} (C_k \vec{v}') - \text{div} \vec{J}_k + \sum_r v_{kr} r'_r \end{aligned} \quad (\text{I.3.10})$$

et comme la conservation de la charge impose $\sum_k z'_k v_{kr} = 0$, on obtient l'équation de continuité bien connue :

$$\boxed{\frac{\partial \rho_e}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}} \quad (\text{I.3.11})$$

3.2.2- Convention Massique

On définit la charge massique z ou z_k ainsi que la masse volumique ρ ou ρ_k , ce qui donne, de la même façon que précédemment :

$$\rho_e = \rho z \quad (\text{I.3.12})$$

$$\text{la densité de flux totale } \vec{J} = \vec{J}_v + \vec{j} \quad (\text{I.3.13})$$

$$\vec{J}_v = \rho z \vec{v} = \sum_k \rho_k z_k \vec{v} = \rho_e \vec{v} \quad (\text{I.3.14})$$

$$\text{loi d'Ohm, } \vec{j} = \sum_k z_k \vec{J}_k = \sigma_e \vec{E} \quad (\text{I.3.15})$$

$$\vec{J}_k = \rho_k (\vec{v}_k - \vec{v}) \quad (\text{I.3.16})$$

On obtient le bilan matière sous la même forme que la relation (I.3.11), ou sous la forme de dérivée particulaire :

$$\rho \frac{Dz}{Dt} = -\text{div } \vec{j} \quad (\text{I.3.17})$$

3.3- Bilans de Quantité de Mouvement

Comme cela a déjà été discuté, on peut définir la densité de quantité de mouvement du champ à partir de deux grandeurs locales (De Groot, 1969 ; De Groot et Mazur, 1984, Landau et Lifchitz, 1994a), $\frac{1}{c^2}(\vec{E} \times \vec{H})$ qui correspond à un 4-tenseur d'énergie impulsion symétrique (convention d'Abraham), ou bien $(\vec{D} \times \vec{B})$ qui correspond à un 4-tenseur asymétrique (convention de Minkowski). Ce choix a pour conséquence de conduire à des définitions différentes du tenseur de pression (car le champ interfère avec le milieu matériel par la polarisation), ainsi que de la force pondéromotrice exercée par le champ sur le milieu matériel (définitions de Kelvin ou d'Helmoltz - Mazur et Prigogine, 1952). Nous aurons largement l'occasion de revenir sur ce point au cours de l'analyse qui suit ; celle-ci sera conduite en négligeant tout champ à distance autre qu'électromagnétique (notamment, champ de gravité ou action centrifuge).

Formons le produit vectoriel du champ électrique par le champ magnétique à partir des relations (I.2.43-44) :

$$\vec{E} \times \vec{H} = \frac{\vec{D} - \vec{P}}{\epsilon_0} \times \frac{\vec{B} - \vec{J}}{\mu_0} \quad (\text{I.3.18})$$

ce qui conduit à la relation permettant de passer d'une convention à l'autre, en notant que (éq. I.2.42) $c^2 \epsilon_0 \mu_0 = 1$:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial(\vec{E} \times \vec{H})}{\partial t} = \frac{\partial(\vec{D} \times \vec{B})}{\partial t} - \frac{\partial(\vec{P} \times \vec{B})}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial(\vec{E} \times \vec{J})}{\partial t} \quad (\text{I.3.19})$$

D'autre part, en utilisant l'identité $\vec{\text{rot}} \vec{a} \times \vec{b} = \frac{\partial}{\partial x_i} [b_i a_j - (\vec{a} \cdot \vec{b}) \delta_{ij}] - \vec{a} \text{div } \vec{b} + a_j \frac{\partial b_j}{\partial x_i}$, on obtient, à partir des équations de Maxwell (I.3.1-4) :

$$\frac{\partial(\vec{D} \times \vec{B})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} [D_i E_j + B_i H_j - (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B}) \delta_{ij}] + E_j \frac{\partial D_j}{\partial x_i} + H_j \frac{\partial B_j}{\partial x_i} - \rho_e \vec{E} - \vec{J} \times \vec{B} \quad (\text{I.3.20})$$

On peut exprimer les termes en $\partial / \partial x_i$ à partir des relations (I.2.43-44) donnant \vec{P} et \vec{J} .

Multiplions l'équation (I.2.43) par $\frac{\partial E_j}{\partial x_i}$:

$$\mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} = D_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \delta_{ij} \right]$$

et, utilisant la relation :

$$D_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} [(\vec{P} \cdot \vec{E}) \delta_{ij}] - E_j \frac{\partial D_j}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} [\epsilon_0 E^2 \delta_{ij}]$$

on obtient :

$$E_j \frac{\partial D_j}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[(\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2) \delta_{ij} \right] - \mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} \quad (I.3.21)$$

Faisons de même en multipliant l'équation (I.2.44) par $\frac{\partial H_j}{\partial x_i}$:

$$\mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} = B_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{1}{2} \mu_0 H^2 \delta_{ij} \right]$$

et en utilisant :

$$B_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[(\vec{\mathcal{J}} \cdot \vec{H}) \delta_{ij} \right] - H_j \frac{\partial B_j}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\mu_0 H^2 \delta_{ij} \right]$$

pour obtenir :

$$H_j \frac{\partial B_j}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[(\vec{\mathcal{J}} \cdot \vec{H} + \frac{1}{2} \mu_0 H^2) \delta_{ij} \right] - \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} \quad (I.3.22)$$

En reportant (I.3.21-22) dans (I.3.20), on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\vec{D} \times \vec{B})}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_i E_j + B_i H_j - (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B}) \delta_{ij} + (\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2) \delta_{ij} + (\vec{\mathcal{J}} \cdot \vec{H} + \frac{1}{2} \mu_0 H^2) \delta_{ij} \right] \\ & - \mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} - \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} - \rho_e \vec{E} - \vec{\mathcal{J}} \times \vec{B} \end{aligned} \quad (I.3.23)$$

On peut aisément montrer par ailleurs que :

$$\left[\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{E} + \vec{\mathcal{J}} \cdot \vec{H} - \vec{E} \cdot \vec{D} - \vec{B} \cdot \vec{H} \right] \delta_{ij} = - \left[\epsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2 \right] \delta_{ij}$$

ce qui donne finalement en reportant dans (I.3.23) :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{\partial(\vec{D} \times \vec{B})}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_i E_j + B_i H_j - (\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2) \delta_{ij} \right] \\ & - \mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} - \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} - \rho_e \vec{E} - \vec{\mathcal{J}} \times \vec{B} \end{aligned}} \quad (I.3.24)$$

Cette équation est le bilan de quantité de mouvement des champs, avec la convention de Minkowski, que l'on peut mettre sous la forme condensée :

$$\frac{\partial(\vec{D} \times \vec{B})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} T_{ij} - \vec{F} \quad (I.3.25)$$

où T_{ij} est le tenseur des contraintes de Maxwell, et le terme de source \vec{F} est la force pondéromotrice par unité de volume qui s'exerce, avec le signe opposé, sur le milieu matériel polarisé. On a ici :

$$T_{ij} = \left[D_i E_j + B_i H_j - (\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2) \delta_{ij} \right] \quad (I.3.26)$$

$$\vec{F} = \mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} + \rho_e \vec{E} + \vec{\mathcal{J}} \times \vec{B} \quad (I.3.27)$$

On nomme souvent la force \vec{F} ainsi définie, force de Kelvin. Notons que l'on peut indifféremment employer le terme $\mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i}$ ou le terme $\mathcal{M}_j \frac{\partial B_j}{\partial x_i}$, à partir de la définition de la magnétisation.

Pour établir les expressions de T_{ij} et \vec{F} dans le cadre de la convention d'Abraham, il faut utiliser la relation (I.3.19) et donc exprimer les dérivées $\frac{\partial(\vec{\mathcal{P}} \times \vec{B})}{\partial t}$ et $\frac{\partial(\vec{E} \times \vec{\mathcal{M}})}{\partial t}$. On utilisera d'abord les relations valables pour toute grandeur massique, établies à partir de l'équation de continuité et de la définition de la dérivée particulaire (voir appendice I.2) :

$$\frac{\partial \vec{\mathcal{P}}}{\partial t} = -\frac{\partial v_i \mathcal{P}_j}{\partial x_i} + \rho \frac{D\vec{\mathcal{P}}}{Dt} \quad (\text{I.3.28})$$

$$\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial t} = -\frac{\partial v_i \mathcal{M}_j}{\partial x_i} + \rho \frac{D\vec{\mathcal{M}}}{Dt} \quad (\text{I.3.29})$$

$$\text{avec } \rho \vec{\mathcal{P}} = \vec{\mathcal{P}} \text{ et } \rho \vec{\mathcal{M}} = \vec{\mathcal{M}} \quad (\text{I.3.30})$$

D'autre part, la définition de la dérivée particulaire d'un vecteur donne :

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{D\vec{B}}{Dt} - (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{B}$$

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{D\vec{E}}{Dt} - (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{E}$$

ce qui conduit aux relations cherchées :

$$\frac{\partial(\vec{\mathcal{P}} \times \vec{B})}{\partial t} = -\frac{\partial v_i (\mathcal{P}_j \times B_j)}{\partial x_i} + \rho \frac{D(\vec{\mathcal{P}} \times \vec{B})}{Dt} \quad (\text{I.3.31})$$

$$\frac{\partial(\vec{\mathcal{M}} \times \vec{E})}{\partial t} = -\frac{\partial v_i (\mathcal{M}_j \times E_j)}{\partial x_i} + \rho \frac{D(\vec{\mathcal{M}} \times \vec{E})}{Dt} \quad (\text{I.3.32})$$

et donne pour le bilan de quantité de mouvement, tous calculs faits :

$$\boxed{\frac{1}{c^2} \frac{\partial(\vec{E} \times \vec{H})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[D_i E_j + B_i H_j - \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \right) \delta_{ij} + v_i (\mathcal{P}_j \times B_j) - \frac{v_i}{c^2} (\mathcal{M}_j \times E_j) \right] - \mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} - J_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} - \rho_e \vec{E} - \vec{J} \times \vec{B} - \rho \frac{D(\vec{\mathcal{P}} \times \vec{B})}{Dt} + \frac{\rho}{c^2} \frac{D(\vec{\mathcal{M}} \times \vec{E})}{Dt}} \quad (\text{I.3.33})$$

Dans le cadre d'applications non relativistes, on néglige généralement les termes d'ordres supérieurs ou égaux à $1/c^2$ devant les termes du premier ordre, ce qui donne comme expressions pour le tenseur de Maxwell et la force pondéromotrice avec cette convention :

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial(\vec{E} \times \vec{H})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} T_{ij} - \vec{F}$$

$$T_{ij} = \left[D_i E_j + B_i H_j - \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \right) \delta_{ij} + v_i (\mathcal{P}_j \times B_j) \right] \quad (\text{I.3.34})$$

$$\vec{F} = \mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + J_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} + \rho_e \vec{E} + \vec{J} \times \vec{B} + \rho \frac{D(\vec{\mathcal{P}} \times \vec{B})}{Dt} \quad (\text{I.3.35})$$

Cette expression de la force \vec{F} est souvent appelée force d'Helmoltz. Quoi qu'il en soit, les deux expressions de \vec{F} obtenues sont bien invariantes dans un repère galiléen, comme il se doit.

On peut maintenant écrire le bilan de quantité de mouvement pour la phase matérielle, qui peut prendre les deux formes suivantes :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) = -\frac{\partial}{\partial x_i} [\rho v_i v_j + \Pi_{ij}] + \vec{F}} \quad (\text{I.3.36})$$

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = -\frac{\partial \Pi_{ij}}{\partial x_i} + \vec{F} \quad (\text{I.3.37})$$

avec $\Pi_{ij} = \tau_{ij} + P\delta_{ij}$ et $\frac{\partial \Pi_{ij}}{\partial x_i} = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + \overrightarrow{\text{grad } P}$

Les équations (I.3.36-37), accompagnées des équations de Maxwell (I.3.1-4) et de l'équation de continuité (I.3.11) sont les équations de base de la Magnétohydrodynamique (MHD) et de l'Electrohydrodynamique (EHD) (Eringen et Maugin, 1990 ; Berton, 1991).

La force \vec{F} correspond bien, comme attendu, à un terme de source. En sommant les bilans (I.3.36) et (I.3.24 ou 33), on obtient le bilan global de quantité de mouvement, qui apparaît bien comme une équation de conservation, puisque les sources ont disparu :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\begin{array}{c} (\vec{D} \times \vec{B}) \\ \rho \vec{v} + \text{ou} \\ \frac{1}{c^2} (\vec{E} \times \vec{H}) \end{array} \right] = -\frac{\partial}{\partial x_i} [\rho v_i v_j + \Pi_{ij} - T_{ij}] \quad (\text{I.3.38})$$

Il apparaît clairement, que suivant les conventions (on peut trouver encore d'autres présentations du même problème ! Voir Mazur et Prigogine, 1952 ; Chandrasekhar, 1961 ; Panofsky et Phillips, 1962), les expressions de T_{ij} et \vec{F} changent et sont donc plus ou moins arbitraires. Seule la somme $\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_i} - \vec{F}$ est correctement définie. Il s'ensuit d'après le bilan général (I.3.38) que seule la différence $(\Pi_{ij} - T_{ij})$ a une signification bien établie et que toute décomposition du tenseur total en 2 parties attribuées l'une conventionnellement au champ, et l'autre à la matière (ce qui revient à définir différemment la pression dans la phase matérielle) peut donner lieu à des interprétations différentes. Le tenseur Π_{ij} n'est donc pas défini indépendamment du champ, ce qui est lié à l'interaction du champ avec la matière polarisable. Dans le cas de la définition de Kelvin, la pression P définie dans le tenseur de pression correspond à la pression que l'on mesurerait avec un manomètre électriquement inerte, dans une direction perpendiculaire au champ électrique. L'expression de la force pondéromotrice est donc arbitraire, mais doit au minimum dégénérer sur l'expression de la force de Lorentz si le milieu n'est pas polarisable (voir partie 3.6) :

$$\vec{F} = \rho_e \vec{E} + \vec{J} \times \vec{B}, \text{ si } \vec{\mathcal{P}} = 0$$

Concernant l'expression de \vec{F} établie précédemment, on peut montrer par des considérations thermodynamiques (Mazur et Prigogine, 1952 ; De Groot et Mazur, 1984) que la définition proposée est en accord avec la définition de Kelvin, obtenue sur une base microscopique, à partir des phénomènes de relaxation des dipôles électriques élémentaires qui constituent le milieu continu (De Groot, 1969) :

$$\vec{F} = -\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \overrightarrow{\text{grad } \kappa_e^\circ} - \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \rho \frac{\partial \kappa_e^\circ}{\partial \rho} \right) - \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \overrightarrow{\text{grad } \chi_m^\circ} - \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{2} \mu_0 H^2 \rho \frac{\partial \chi_m^\circ}{\partial \rho} \right) \quad (\text{I.3.39})$$

qui conduit à l'expression suivante de la pression :

$$P = P^0 + \frac{1}{2} \left[\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{E}_{eq} + \vec{J} \cdot \vec{H}_{eq} + \epsilon_0 E_{eq}^2 \rho \frac{\partial \kappa_e^\circ}{\partial \rho} + \mu_0 H_{eq}^2 \rho \frac{\partial \chi_m^\circ}{\partial \rho} \right] \quad (\text{I.3.40})$$

où P^0 est la pression scalaire hydrostatique, et E_{eq} , H_{eq} , les valeurs des champs à l'équilibre thermodynamique local.

Il est important de noter que seule la définition de Kelvin de la force pondéromotrice permet d'aborder des problèmes hors équilibre thermodynamique (Mazur et Prigogine, 1952), ce qui confère à cette approche une plus grande signification physique.

3.4- Bilans d'Énergie

Faisant suite à l'analyse précédente, toute forme d'énergie potentielle autre qu'électromagnétique sera négligée dans la présentation. L'objectif principal de cette section est d'établir le bilan d'énergie interne, à la base de la définition du terme de source (irréversibilités) du bilan entropique qui sera donné dans la section suivante. Dans ces conditions, le choix de la convention pour l'expression de la force podéromotrice du bilan d'énergie cinétique est sans grande importance, dans la mesure, où en respectant une cohérence tout au long de la démonstration, le bilan d'énergie interne doit être indépendant du choix initial. Ceci veut dire que le choix de la convention influera sur les définitions de l'énergie totale E_{TOT} , et de la densité de flux d'énergie thermique J_Q qui n'est pas clairement définie *a priori*.

3.4.1- Bilan d'Énergie du Champ

En multipliant l'équation de Maxwell (I.3.4) par \vec{E} et en la soustrayant de l'équation (I.3.2) multipliée préalablement par \vec{H} , on obtient l'équation dite de Poynting, en utilisant l'identité $\vec{H} \cdot \vec{\text{rot}} \vec{E} - \vec{E} \cdot \vec{\text{rot}} \vec{H} = \text{div}(\vec{E} \times \vec{H})$:

$$\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\text{div}(\vec{E} \times \vec{H}) - \vec{E} \cdot \vec{J} \quad (\text{I.3.41})$$

le vecteur $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$ est le vecteur de Poynting qui représente la densité de flux d'énergie électromagnétique. Si les propriétés du milieu ne dépendent pas des champs (cas des milieux linéaires), le membre de gauche peut se réécrire à l'aide des relations (I.2.40-41) :

$$\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \epsilon E^2 + \frac{1}{2} \mu H^2 \right] = \frac{\partial w}{\partial t} \quad (\text{I.3.42})$$

où w est la densité d'énergie électromagnétique de Maxwell. En toute rigueur, w est définie par la relation $w = \frac{1}{2}(\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B})$ qui pose problème pour le traitement des cas où ϵ et μ dépendent du temps. Comme la définition ultérieure de l'énergie totale est plus ou moins arbitraire, il est préférable de réécrire (I.3.41) sous la forme équivalente (Haase, 1990) :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} (\epsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) \right] = \frac{\partial w^*}{\partial t} = -\text{div} \vec{S} - \vec{E} \cdot \vec{J} - \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} - \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{J}}{\partial t}} \quad (\text{I.3.43})$$

3.4.2- Bilan d'Énergie Totale

Comme cela a été mentionné, le choix de la convention concernant l'expression de la force pondéromotrice ne doit pas influencer sur l'expression finale du bilan d'énergie interne. Nous choisissons donc volontairement dans cette présentation l'approche la plus simple, qui est aussi la plus générale, en vue de l'établissement d'un tel bilan, c'est à dire la définition de Kelvin (Mazur et Prigogine, 1952 ; Haase, 1990).

En multipliant scalairement le bilan de quantité de mouvement de la phase matérielle (I.3.36) par la vitesse, on obtient le bilan d'énergie cinétique :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) = -\text{div} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} \right) + \tau_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \text{div}(\vec{\tau} \times \vec{v}) - v \cdot \vec{\text{grad}} P + \vec{v} \cdot \vec{F} \quad (\text{I.3.44})$$

soit en exprimant \vec{F} à l'aide de (I.3.27) et en introduisant la définition de la fonction de dissipation visqueuse $-\tau_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \eta \Phi$:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) = -\operatorname{div} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} \right) - \eta \Phi - \operatorname{div} (\vec{\tau} \times \vec{v}) - \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad} P} + \vec{v} \cdot \left[\mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} + \rho_e \vec{E} + \vec{J} \times \vec{B} \right]} \quad (\text{I.3.45})$$

En sommant avec le bilan d'énergie du champ, on obtient, en tenant compte des relations (I.3.6-7) ou (I.3.13-14) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (w^* + \frac{1}{2} \rho v^2) = & -\operatorname{div} (\vec{S} + \frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v}) - \eta \Phi - \operatorname{div} (\vec{\tau} \times \vec{v}) - \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad} P} \\ & + \vec{v} \cdot \left[\mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} + \vec{J} \times \vec{B} \right] - \vec{j} \cdot \vec{E} - \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\Phi}}{\partial t} - \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{I.3.46})$$

Notons qu'à partir des expressions (I.3.6-7) ou (I.3.13-14), on a $\vec{J} = \vec{J}_v + \vec{j} = \rho_e \vec{v} + \vec{j}$, et qu'en raison de la coplanarité des vecteurs \vec{v} , \vec{J}_v et \vec{B} , on a $\vec{v} \cdot (\vec{J} \times \vec{B}) = \vec{v} \cdot (\vec{j} \times \vec{B}) = -\vec{j} \cdot (\vec{v} \times \vec{B})$, conduisant à une expression alternative de (I.3.46) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (w^* + \frac{1}{2} \rho v^2) = & -\operatorname{div} (\vec{S} + \frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v}) - \eta \Phi - \operatorname{div} (\vec{\tau} \times \vec{v}) - \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad} P} \\ & + \vec{v} \cdot \left[\mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} \right] - \vec{j} \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) - \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\Phi}}{\partial t} - \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{I.3.47})$$

Écrivons maintenant le bilan de densité d'énergie interne $U = \rho \dot{U}$ (U en J/m³ et \dot{U} en J/kg) sous la forme générale :

$$\boxed{\frac{\partial U}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_U + q} \quad (\text{I.3.48})$$

où $\vec{J}_U = U \vec{v} = \rho \dot{U} \vec{v}$ est la densité de flux d'énergie interne et q la source. On obtient finalement par sommation le bilan d'énergie totale :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (w^* + \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \dot{U}) = & -\operatorname{div} (\vec{S} + \frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} + \vec{J}_U + \vec{\tau} \times \vec{v}) - \eta \Phi - \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad} P} \\ & + \vec{v} \cdot \left[\mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} + \vec{J} \times \vec{B} \right] - \vec{j} \cdot \vec{E} - \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\Phi}}{\partial t} - \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + q \end{aligned} \quad (\text{I.3.49})$$

La conservation de l'énergie totale impose par ailleurs un bilan de la forme :

$$\frac{\partial E_{TOT}}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{J}_{E_{TOT}} \quad (\text{I.3.50})$$

ce qui fixe les grandeurs, avec nos conventions :

$$E_{TOT} = w^* + \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \dot{U} \quad (\text{I.3.51})$$

$$\vec{J}_{E_{TOT}} = \vec{S} + \frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} + \vec{J}_U + \vec{\tau} \times \vec{v} \quad (\text{I.3.52})$$

$$q = \eta \Phi + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad} P} - \vec{v} \cdot \left[\mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} + \vec{J} \times \vec{B} \right] + \vec{j} \cdot \vec{E} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\Phi}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \quad (\text{I.3.53})$$

Si l'on veut déterminer J_U et comparer son expression à celle bien connue en l'absence de champ électromagnétique, il faut définir J_Q qui est la densité de flux d'énergie thermique, mal définie dans le cadre de l'électrodynamique. Nous emprunterons ici des définitions à Haase (Haase, 1990, p. 235) et à De Groot (De Groot et Mazur, 1984, p. 26) pour poser :

$$\vec{J}_U = H\vec{v} + \vec{J}_Q = \rho\dot{H}\vec{v} + \vec{J}_Q = \vec{J}_H + \vec{J}_Q \quad (\text{I.3.54})$$

où H est la densité d'enthalpie, qui doit être définie par généralisation du cas simple au cas des champs variables à partir des grandeurs extensives du champ $\vec{\mathcal{P}}V$ et $\vec{\mathcal{J}}V$ (Haase, 1990) :

$$H = U + P - \vec{E} \cdot \vec{\mathcal{P}} - \vec{H} \cdot \vec{\mathcal{J}} \quad (\text{I.3.55})$$

De la sorte, le terme J_Q est défini de façon non ambiguë par les relations (I.3.54-55). On montre cependant que cette « densité de flux de chaleur » (Bird *et al.*, 1960 ; De Groot et Mazur, 1984 ; Haase, 1990) est la somme d'un terme classique de conduction de la chaleur (Fourier) et d'un terme causé par l'inter diffusion des k espèces constituant le milieu $\vec{J}_Q = \vec{J}_Q^\circ + \sum_k H'_k \vec{J}'_k$ où H'_k est l'enthalpie molaire partielle du corps k . Certains auteurs

préfèrent donc faire apparaître ces deux termes explicitement à ce stade, ce qui modifie quelque peu l'écriture des bilans (ce que nous ferons au paragraphe 4.2.3). En tout état de cause, il ne s'agit que d'une définition intermédiaire qui ne doit en rien affecter la mise en œuvre pratique des bilans sur des cas concrets si la cohérence est maintenue tout au long des calculs. On obtient finalement le bilan d'énergie totale sous la forme :

$$\left[\frac{\partial E_{TOT}}{\partial t} = -\text{div} \left[\vec{S} + \frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} + \vec{\tau} \times \vec{v} + U\vec{v} + P\vec{v} - (\vec{E} \cdot \vec{\mathcal{P}})\vec{v} - (\vec{H} \cdot \vec{\mathcal{J}})\vec{v} + \vec{J}_Q \right] \right] \quad (\text{I.3.56})$$

où le terme $-(\vec{E} \cdot \vec{\mathcal{P}})\vec{v} - (\vec{H} \cdot \vec{\mathcal{J}})\vec{v}$ représente la puissance réversible de la polarisation électrique et magnétique.

Le bilan d'énergie interne se laisse alors mettre sous 3 formes équivalentes, en notant que $H = \sum_k C_k H'_k$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} = & -\text{div} \left[\sum_k (C_k H'_k \vec{v}_k - H'_k \vec{J}'_k) + J_Q \right] + \eta\Phi + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad } P} \\ & - \vec{v} \cdot \left[\mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} + \vec{J} \times \vec{B} \right] + \vec{j} \cdot \vec{E} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{P}}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{J}}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{I.3.57})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} = & -\text{div} \left[\rho \dot{U} \vec{v} + \vec{J}_Q \right] + \eta\Phi - P \text{div} \vec{v} \\ & - \vec{v} \cdot \left[\mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} + \vec{J} \times \vec{B} \right] + \vec{j} \cdot \vec{E} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{P}}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{J}}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{I.3.58})$$

ou sous forme de dérivée particulière :

$$\begin{aligned} \rho \frac{D\dot{U}}{Dt} = & -\text{div} \left[\vec{J}_Q - (\vec{E} \cdot \vec{\mathcal{P}})\vec{v} - (\vec{H} \cdot \vec{\mathcal{J}})\vec{v} \right] + \eta\Phi - P \text{div} \vec{v} \\ & - \vec{v} \cdot \left[\mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} + \vec{J} \times \vec{B} \right] + \vec{j} \cdot \vec{E} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{P}}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{J}}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{I.3.59})$$

qui s'écrit, en tenant compte de (I.3.47) :

$$\begin{aligned} \rho \frac{D\dot{U}}{Dt} = & -\text{div} \left[\vec{J}_Q - (\vec{E} \cdot \vec{\mathcal{P}})\vec{v} - (\vec{H} \cdot \vec{\mathcal{J}})\vec{v} \right] + \eta\Phi - P \text{div} \vec{v} \\ & - \vec{v} \cdot \left[\mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} + \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} \right] + \vec{j} \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{P}}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{J}}}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{I.3.60})$$

On peut également mettre ce bilan sous une autre forme à partir des 2 identités :

$$\vec{E} \cdot \left[(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{\mathcal{P}} \right] = \text{div} \left[(\vec{E} \cdot \vec{\mathcal{P}}) \vec{v} \right] - (\vec{E} \cdot \vec{\mathcal{P}}) \text{div} \vec{v} - \vec{v} \cdot \mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} \quad (\text{I.3.61})$$

$$\vec{H} \cdot \left[(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{\mathcal{J}} \right] = \text{div} \left[(\vec{H} \cdot \vec{\mathcal{J}}) \vec{v} \right] - (\vec{H} \cdot \vec{\mathcal{J}}) \text{div} \vec{v} - \vec{v} \cdot \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} \quad (\text{I.3.62})$$

et des expressions établies en appendice I.2, on montre que l'on a :

$$\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{P}}}{\partial t} - \vec{v} \cdot \mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} = \rho \vec{E} \cdot \frac{D\vec{\mathcal{P}}}{Dt} - \text{div} \left[(\vec{E} \cdot \vec{\mathcal{P}}) \vec{v} \right] \quad (\text{I.3.63})$$

$$\vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{J}}}{\partial t} - \vec{v} \cdot \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} = \rho \vec{H} \cdot \frac{D\vec{\mathcal{J}}}{Dt} - \text{div} \left[(\vec{H} \cdot \vec{\mathcal{J}}) \vec{v} \right] \quad (\text{I.3.64})$$

ce qui donne pour (I.3.60) :

$$\rho \frac{D\dot{U}}{Dt} = -\text{div} \vec{J}_Q + \eta \Phi - P \text{div} \vec{v} + \vec{j} \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) + \rho \vec{E} \cdot \frac{D\vec{\mathcal{P}}}{Dt} + \rho \vec{H} \cdot \frac{D\vec{\mathcal{J}}}{Dt} \quad (\text{I.3.65})$$

Ce bilan est celui obtenu par De Groot et Mazur (1984) avec une autre convention pour J_Q^* , $H^* = U + P$ et E_{TOT} , ce qui montre bien que le résultat final doit être indépendant des conventions de départ. Le choix d'une approche ou de l'autre est sans importance, mais nécessite de garder une cohérence pour le traitement thermodynamique des bilans. En ce qui concerne le choix fait dans cette présentation, l'utilisation de la définition (I.3.55) impose de définir une équation de Gibbs sous forme généralisée aux champs comme nous le verrons dans le prochain paragraphe.

L'énergie interne apparaît bien comme une fonction des variables d'état internes de la région en question. Pour la matière polarisée dans un champ électromagnétique, les champs \vec{E} et \vec{H} apparaissent comme des variables d'état internes, au même titre que T , P , C_k ... L'énergie électromagnétique dépend de ces variables, aussi bien que l'énergie interne du milieu polarisé. Ceci montre clairement qu'une forme généralisée de la physique des milieux continus ne s'obtient pas à partir des lois de la mécanique et de l'électrodynamique seules, et qu'il est nécessaire d'utiliser la thermodynamique pour une description plus générale d'un système arbitraire.

3.5- Bilan d'Entropie

La relation de Gibbs généralisée aux milieux polarisés s'écrit (Haase, 1990) :

$$TdS = dU - \vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{P}} - \vec{H} \cdot d\vec{\mathcal{J}} - \sum_k \mu'_k dC_k \quad (\text{I.3.66})$$

où le terme de pression n'apparaît pas puisqu'il s'agit d'une formulation en densité volumique d'énergie. En remplaçant les dérivées totales par les dérivées partielles par rapport au temps à une position donnée, on obtient la vitesse locale d'augmentation de la densité d'entropie :

$$T \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} - \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{P}}}{\partial t} - \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{J}}}{\partial t} - \sum_k \mu'_k \frac{\partial C_k}{\partial t} \quad (\text{I.3.67})$$

A l'aide de la relation généralisée de Gibbs-Duhem (Haase, 1990) :

$$SdT - dP + \vec{\mathcal{P}} \cdot d\vec{E} + \vec{\mathcal{J}} \cdot d\vec{H} + \sum_k C_k d\mu'_k = 0 \quad (\text{I.3.68})$$

on obtient directement :

$$\overrightarrow{\text{grad}} P - \mathcal{P}_j \frac{\partial E_j}{\partial x_i} - \mathcal{J}_j \frac{\partial H_j}{\partial x_i} = \sum_k C_k T \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu'_k}{T} \right) \quad (\text{I.3.69})$$

On utilise alors les définitions thermodynamiques classiques :

$$\mu'_k = H'_k - TS'_k \quad (I.3.70)$$

$$A'_r = -\sum_k v_{kr} \mu'_k \quad (I.3.71)$$

les identités :

$$T \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu'_k}{T} \right) = -\frac{\mu'_k}{T} \overrightarrow{\text{grad}} T + \overrightarrow{\text{grad}} \mu'_k \quad (I.3.72)$$

$$\frac{1}{T} \text{div} \vec{J}_Q = \text{div} \left(\frac{\vec{J}_Q}{T} \right) + \frac{\vec{J}_Q}{T^2} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (I.3.73)$$

$$\frac{1}{T} \text{div} \sum_k TS'_k C_k \vec{v} = \text{div} \sum_k S'_k C_k \vec{v} + \frac{\sum_k S'_k C_k \vec{v}}{T} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T = \text{div} \sum_k \rho \dot{S} \vec{v} + \frac{\sum_k S'_k C_k \vec{v}}{T} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (I.3.74)$$

$$\sum_k \frac{\mu'_k}{T} \text{div}(C_k \vec{v}) = \text{div} \left(\sum_k \frac{\mu'_k}{T} C_k \vec{v} \right) - \sum_k C_k \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu'_k}{T} \right) \quad (I.3.75)$$

et le bilan matière (I.3.10) pour reporter dans la relation (I.3.67) et obtenir, tous calculs faits, le bilan entropique sous la forme :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\text{div} [\rho \dot{S} \vec{v} + \vec{J}_S] + \sigma \quad (I.3.76)$$

avec :

$$\vec{J}_S = \frac{\vec{J}_Q}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k^{(v)} \vec{J}_k^{(v)} \quad (I.3.77)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_Q \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T - \frac{1}{T} \sum_k \vec{J}_k^{(v)} \cdot T \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu_k^{(v)}}{T} \right) + \frac{1}{T} \sum_r r_r^{(v)} A_r^{(v)} + \frac{\eta \Phi}{T} + \frac{1}{T} \vec{j} \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (I.3.78)$$

ou sous la forme d'une dérivée particulière :

$$\rho \frac{D\dot{S}}{Dt} = -\text{div} \left[\frac{\vec{J}_Q}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k^{(v)} \vec{J}_k^{(v)} \right] + \sigma \quad (I.3.79)$$

On peut également trouver l'expression du terme de source, à partir de la définition $\vec{j} = \sum_k z_k^{(v)} \vec{J}_k^{(v)}$, sous la forme :

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_Q \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T - \frac{1}{T} \sum_k \vec{J}_k^{(v)} \cdot \left[T \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu_k^{(v)}}{T} \right) - z_k^{(v)} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \right] + \frac{1}{T} \sum_r r_r^{(v)} A_r^{(v)} + \frac{\eta \Phi}{T} \quad (I.3.80)$$

Il est bien évident que cette expression de σ est à la base du calcul de la fonction de dissipation et des applications qui en résultent en thermodynamique des processus irréversibles. Il est important de noter que les potentiels électrochimiques qui apparaissent dans la relation (I.3.80) se rapportent à des composés dans un milieu polarisé, et qu'ils diffèrent donc des potentiels chimiques tels qu'ils sont définis classiquement.

D'autre part, on constate que dans le bilan d'entropie, le terme $\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\varphi}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{j}}{\partial t}$ a disparu en raison de la définition de la relation de Gibbs généralisée (I.3.67), qui, en toute rigueur, n'est valable qu'à l'équilibre thermodynamique local, c'est à dire en l'absence de tout phénomène de relaxation (équilibre de polarisation du milieu). Les valeurs à l'équilibre des champs \vec{E}_{eq} et \vec{H}_{eq} sont reliées aux polarisations électrique $\vec{\varphi}$ et magnétique \vec{j} par les propriétés du milieu κ_e et χ_m (équations I.2.45-46), où les susceptibilités κ_e et χ_m dépendent seulement des variables thermodynamiques caractérisant l'équilibre thermodynamique local du

système. En utilisant les valeurs des champs à l'équilibre dans la relation de Gibbs, on obtient une expression plus rigoureuse du terme de source du bilan (De Groot et Mazur, 1984) :

$$\begin{aligned} \sigma = & -\frac{1}{T^2} \vec{J}_Q \cdot \vec{\text{grad}} T - \frac{1}{T} \sum_k \vec{J}_k^{(v)} \cdot \left[T \vec{\text{grad}} \left(\frac{\mu_k^{(v)}}{T} \right) - z_k^{(v)} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \right] + \frac{1}{T} \sum_r r_r^{(v)} A_r^{(v)} \\ & + \frac{\eta \Phi}{T} + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \cdot (\vec{E} - \vec{E}_{eq}) + \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \cdot (\vec{H} - \vec{H}_{eq}) \end{aligned} \quad (\text{I.3.81})$$

Le dernier terme disparaît uniquement si \vec{E} coïncide avec \vec{E}_{eq} et \vec{H} avec \vec{H}_{eq} , c'est à dire à l'équilibre thermodynamique local.

3.6- Cas des Milieux non Polarisables

Une classe importante de milieux matériels est la classe des matériaux non polarisables. Pour qu'un milieu ne soit pas ou peu polarisable ($\vec{\Phi} \approx \vec{M} \approx \vec{J} \equiv 0$), il faut que la permittivité et la perméabilité relatives soient proches de 1 ($\epsilon_r \approx \mu_r \equiv 1$). Si le deuxième cas est très souvent vérifié (excepté pour les milieux ferromagnétiques), il n'en va pas de même pour la polarisation électrique. Si le milieu se comporte comme un diélectrique parfait, la condition sur ϵ_r conduit à considérer un milieu voisin du vide ou un rayonnement de haute fréquence ($> 4.10^5$ GHz), ce qui présente peu d'intérêt *a priori*. Par contre, si le milieu est plutôt conducteur, la constante diélectrique est complexe, et dans ce cas, la condition sera respectée si (éq. I.2.56) : $n^2 \equiv 1 + \kappa^2$. C'est notamment le cas de nombreux métaux solides ou liquides, de plasmas, de milieux chargés ou de milieux se comportant comme des conducteurs (n et κ élevés).

On peut, dans ces cas là, revoir l'analyse précédente et la simplifier.

3.6.1- Bilan de Quantité de Mouvement

On remarque immédiatement que : $\frac{1}{c^2} \frac{\partial(\vec{E} \times \vec{H})}{\partial t} = \frac{\partial(\vec{D} \times \vec{B})}{\partial t}$, ce qui supprime le problème du choix de la convention. Le bilan global de quantité de mouvement exprimant la conservation s'écrit alors :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \vec{v} + \frac{1}{c^2} (\vec{E} \times \vec{H}) \right] = - \frac{\partial}{\partial x_i} [\rho v_i v_j + \Pi_{ij} - T_{ij}]} \quad (\text{I.3.82})$$

Le terme tensoriel $\Pi_{ij} - T_{ij}$ est défini sans ambiguïté à partir du bilan de quantité de mouvement du champ :

$$\boxed{\frac{1}{c^2} \frac{\partial(\vec{E} \times \vec{H})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} T_{ij} - \rho_e \vec{E} - \vec{J} \times \vec{B}} \quad (\text{I.3.83})$$

$$\text{avec : } T_{ij} = \left[D_i E_j + B_i H_j - \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \right) \delta_{ij} \right] \quad (\text{I.3.84})$$

où $\vec{F} = \rho_e \vec{E} + \vec{J} \times \vec{B}$ est la force dite de Lorentz, et ceci dans tous les cas. On obtient alors pour le bilan sur la phase matérielle :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) = - \frac{\partial}{\partial x_i} [\rho v_i v_j + \Pi_{ij}] + \rho_e \vec{E} + \vec{J} \times \vec{B}} \quad (\text{I.3.85})$$

ou sous une forme différente, en utilisant les relations (I.3.6-7 ou I.3.13-14) :

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \Pi_{ij} + \rho_e [\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] + \vec{j} \times \vec{B} \quad (I.3.86)$$

avec, comme précédemment $\Pi_{ij} = \tau_{ij} + P\delta_{ij}$ et $\frac{\partial \Pi_{ij}}{\partial x_i} = \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + \overrightarrow{\text{grad}} P$.

3.6.2- Bilans d'Énergie et d'Entropie

En multipliant scalairement le bilan de quantité de mouvement par la vitesse, on obtient le bilan d'énergie cinétique :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) = -\text{div} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} \right) - \eta \Phi - \text{div} (\vec{\tau} \times \vec{v}) - v \cdot \overrightarrow{\text{grad}} P + \rho_e \vec{v} \cdot \vec{E} + \vec{v} \cdot (\vec{J} \times \vec{B}) \quad (I.3.87)$$

qui se simplifie, pour les mêmes raisons de coplanarité que précédemment en :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) = -\text{div} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} \right) - \eta \Phi - \text{div} (\vec{\tau} \times \vec{v}) - v \cdot \overrightarrow{\text{grad}} P + \rho_e \vec{v} \cdot \vec{E} - \vec{j} \cdot (\vec{v} \times \vec{B})} \quad (I.3.88)$$

L'équation de Poynting donnant l'énergie du champ s'écrit par ailleurs, avec $w = \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B}) = \frac{1}{2} (\epsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2)$:

$$\boxed{\frac{\partial w}{\partial t} = -\text{div} \vec{S} - \vec{E} \cdot \vec{J}} \quad (I.3.89)$$

ce qui donne, en sommant avec (I.3.88) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 + w \right) = -\text{div} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} + \vec{\tau} \times \vec{v} + \vec{S} \right) - \eta \Phi - v \cdot \overrightarrow{\text{grad}} P - \vec{j} \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (I.3.90)$$

Les bilans d'énergie interne et d'énergie totale sont toujours donnés sous la forme (I.3.48 et I.3.50), ce qui conduit, avec la définition classique de l'enthalpie $H = U + P$ et la même définition pour J_U , aux bilans :

$$\boxed{\frac{\partial E_{TOT}}{\partial t} = -\text{div} \left[\vec{S} + \frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} + \vec{\tau} \times \vec{v} + U \vec{v} + P \vec{v} + \vec{J}_Q \right]} \quad (I.3.91)$$

et

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\text{div} [\rho \dot{U} \vec{v}] + \eta \Phi + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} P + \vec{j} \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (I.3.92)$$

ou sous forme de dérivée particulaire :

$$\rho \frac{D\dot{U}}{Dt} = -\text{div} \vec{J}_Q + \eta \Phi - P \text{div} \vec{v} + \vec{j} \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (I.3.93)$$

La même approche que précédemment conduit ensuite aisément aux expressions de la densité de flux et de la source du bilan d'entropie (I.3.76) :

$$\vec{J}_S = \frac{\vec{J}_Q}{T} - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k^{(0)} \vec{J}_k^{(0)} \quad (I.3.94)$$

$$\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_Q \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T - \frac{1}{T} \sum_k \vec{J}_k^{(0)} \cdot \left[T \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{\mu_k^{(0)}}{T} \right) - z_k^{(0)} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \right] + \frac{1}{T} \sum_r r_r^{(0)} A_r^{(0)} + \frac{\eta \Phi}{T} \quad (I.3.95)$$

qui sont toujours vraies, indépendamment de toute considération d'équilibre thermodynamique local.

4- Formulation des Bilans pour les Phénomènes de Transfert de Rayonnement

En ce qui concerne les applications envisagées ici, on cherchera à décrire le plus fidèlement possible les phénomènes de propagation d'ondes électromagnétiques libres dans des milieux complexes, ainsi que leur couplage avec la phase matérielle (couplage faible).

On distinguera pour cela les milieux non diffusants et les milieux diffusants. Dans le premier cas, il est en général possible de résoudre les équations de Maxwell pour la propagation de l'onde, ce qui conduit au calcul de la distribution temporelle et spatiale des champs électrique et magnétique dans un milieu complexe. Cette approche est souvent utilisée pour les applications micro-ondes et hyperfréquences notamment. La répartition des champs permet alors de définir l'interaction avec la phase matérielle, en général sous forme d'énergie absorbée localement. En ce qui concerne les milieux diffusants, cette approche n'est en général pas possible directement, à cause de la trop grande complexité du milieu matériel qui doit être considéré alors comme discontinu à l'échelle locale. Le chapitre 2 montrera comment on peut réduire ces milieux à des milieux « particuliers », pour la plupart d'entre eux. Dans ces cas, on ne s'intéresse qu'à l'aspect énergétique du rayonnement, c'est à dire que l'on peut résoudre *a priori* les problèmes si l'on peut chiffrer localement l'énergie échangée entre une phase matérielle et une phase photonique. Dans certains cas (qui nous intéresseront particulièrement), l'énergie absorbée par la phase matérielle peut donner lieu à des réactions chimiques ou biochimiques (voire à des phénomènes d'évaporation), et dans ce cas, on observe également une incidence sur le bilan matière.

Pour traiter les bilans d'énergie de la phase photonique, le formalisme de Maxwell s'avère mal adapté, à la fois trop informatif et trop complexe. L'usage veut que l'on définisse une grandeur I_λ appelée intensité d'énergie radiante ou radiance, qui est égale à la norme du vecteur de Poynting (représentant l'énergie véhiculée par une onde électromagnétique), par conséquent, définie dans une direction donnée \vec{u} , de cosinus directeurs l, m, n , ce qui permet de transposer le problème dans un espace euclidien à six dimensions E_6 où l'on aura à résoudre $I = f(\vec{E}, \vec{u}, \lambda, t)$. Cette approche conduit au formalisme des transferts radiatifs et à l'équation générale des transferts radiatifs (Chandrasekhar, 1960 ; Siegel et Howell, 1992). Notons qu'en raison de la dualité onde-corpuscule, on peut montrer que cette équation n'est rien d'autre que la forme énergétique de l'équation de transport de particules (photons, neutrons,...) qui peut être démontrée par une approche similaire à celle adoptée dans le paragraphe 2 de ce mémoire (Duderstadt et Martin, 1979) et qui est à la base d'un nombre considérable d'applications en physique. Il est également important de remarquer que ce formalisme intègre le phénomène d'émission, notamment par la relation de Boltzmann-Planck, qui n'est pas contenu dans les équations de Maxwell mais qui est fondamental pour toutes les applications à températures élevées.

4.1- Bilans pour la Phase Photonique

4.1.1- Milieux non Diffusants - Formulation

Électromagnétique

Pour résoudre le problème temporel tridimensionnel des équations de propagation d'une onde dépendant du temps de manière quelconque, il est d'usage de la décomposer en ondes harmoniques sous la forme d'une série de Fourier. On peut alors écrire les champs sous la forme d'une fonction harmonique complexe du temps (notation \hat{u}), de pulsation $\omega = 2\pi c/\lambda$, en gardant toujours une convention positive pour le facteur temps $e^{i\omega t}$ (Bohren et Huffman, 1984) :

$$\vec{\hat{E}} = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{\gamma} \cdot \vec{x})} \quad (I.4.1)$$

$$\vec{\hat{H}} = \vec{H}_0 e^{i(\omega t - \vec{\gamma} \cdot \vec{x})} \quad (I.4.2)$$

Le vecteur d'onde $\vec{\gamma}$ peut être complexe si l'onde est absorbée :

$$\vec{\gamma} = \vec{\gamma}' - i\vec{\gamma}'' \quad (\text{I.4.3})$$

où $\vec{\gamma}'$ et $\vec{\gamma}''$ sont des vecteurs réels.

En reportant dans (I.4.1-2), on obtient :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\vec{\gamma}'' \cdot \vec{x}} e^{i(\omega t - \vec{\gamma}' \cdot \vec{x})} \quad (\text{I.4.4})$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{-\vec{\gamma}'' \cdot \vec{x}} e^{i(\omega t - \vec{\gamma}' \cdot \vec{x})} \quad (\text{I.4.5})$$

où $\vec{E}_0 e^{-\vec{\gamma}'' \cdot \vec{x}}$ et $\vec{H}_0 e^{-\vec{\gamma}'' \cdot \vec{x}}$ sont les amplitudes des ondes électrique et magnétique, et $\varphi = \omega t - \vec{\gamma}' \cdot \vec{x}$ est la phase des ondes. Si $\vec{\gamma}'$ et $\vec{\gamma}''$ sont parallèles, ce qui inclut le cas $\vec{\gamma}'' = 0$, les ondes sont dites homogènes, et l'on a immédiatement pour une onde plane homogène dans la direction \vec{u} ($z = \vec{u} \cdot \vec{x}$) :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\gamma'' z} e^{i(\omega t - \gamma' z)} \quad (\text{I.4.6})$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 e^{-\gamma'' z} e^{i(\omega t - \gamma' z)} \quad (\text{I.4.7})$$

avec $\gamma' = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$ et $\gamma'' = \frac{2\pi\kappa}{\lambda_0}$, ce qui montre bien que si γ'' est non nul, l'onde subit un amortissement

exponentiel au cours de sa propagation, qui est la traduction d'une dissipation d'énergie électromagnétique sous forme calorifique, due à l'effet Joule produit par les courants de conduction accompagnant l'onde, ainsi que les courants de polarisation.

Pour les grandeurs complexes, les opérations (linéaires !) de dérivation par rapport au temps t , et à la variable d'espace z , s'expriment au moyen d'une simple multiplication :

$$\frac{\partial}{\partial t} = i\omega \quad \frac{\partial}{\partial z} = -i\gamma'$$

Si les équations différentielles sont homogènes, tous les termes ainsi dérivés ont en commun le facteur de propagation $e^{i(\omega t - \gamma' z)}$ qui peut ainsi s'éliminer. Les équations obtenues ne font alors plus intervenir que les amplitudes complexes qui ne dépendent que des variables d'espace "transversales" (x et y ici). En électromagnétisme, il est d'usage de ne pas faire la distinction dans les notations entre les différentes grandeurs telles que le champ, le champ complexe, l'amplitude réelle, l'amplitude complexe,... Il s'avère que cette confusion volontaire ne porte préjudice ni à la compréhension, ni à l'exactitude des calculs, pour le praticien averti. Dans la suite, on continuera à distinguer \vec{u} et \vec{u} , mais, compte tenu de ce qui a été dit plus haut, on fera la confusion de notation entre le champ $\vec{u}(x, y, z, t)$ et son amplitude $\vec{u}(x, y)$.

On a donc pour les amplitudes, à partir des relations (I.4.6-7) :

$$\vec{E} = E_0 e^{-\gamma'' z} \quad (\text{I.4.8})$$

$$\vec{H} = H_0 e^{-\gamma'' z} \quad (\text{I.4.9})$$

L'atténuation est souvent caractérisée par une distance de pénétration de l'onde, appelée profondeur de peau ou distance caractéristique au bout de laquelle l'amplitude d'un champ quelconque a été divisée par e , d'où :

$$d_c = \frac{1}{\gamma''} = \frac{\lambda_0}{2\pi\kappa} \quad (\text{I.4.10})$$

L'énergie radiante portée par l'onde est définie par le vecteur de Poynting $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$ que l'on peut obtenir à partir des champs complexes \vec{E} et \vec{H} par (Bohren et Huffman, 1984) :

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \vec{E} \times \vec{H}^* \right\} \quad (\text{I.4.11})$$

où $*$ désigne le complexe conjugué.

A partir des relations (I.4.6-7) et des propriétés optiques du milieu (I.2.53-55), on obtient, pour la direction \vec{u} :

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \right\} |\vec{E}|^2 \vec{u} = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \right\} |\vec{E}_0|^2 \exp\left(-\frac{4\pi\kappa_\lambda}{\lambda_0} z\right) \vec{u} \quad (\text{I.4.12})$$

On appelle alors intensité d'énergie radiante ou radiance I_λ , la norme du vecteur de Poynting dans la direction \vec{u} :

$$I_\lambda = \|\vec{S}\| = \frac{1}{2} \text{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \right\} |\vec{E}|^2 = f(\vec{E}, \vec{u}, \lambda, t) \quad (\text{I.4.13})$$

Cette relation fournit une base théorique à la relation de Bouguer (improprement appelée Lambert), car en posant (I.2.62) :

$$a_\lambda = \frac{4\pi\kappa_\lambda}{\lambda_0} = 2\gamma''$$

on peut écrire pour la direction \vec{u} :

$$I_\lambda = I_0 e^{-a_\lambda z} = I_0 e^{-2\gamma'' z} \quad (\text{I.4.14})$$

4.1.1.1- Équation d'Onde dans le Formalisme Réel

A partir des équations du milieu (I.2.40-41), on peut reformuler les équations de Maxwell (I.3.1-4) sous une forme exploitable pour les problèmes de propagation :

$$\text{div}(\varepsilon \vec{E}) = \rho_e \quad (\text{I.4.15})$$

$$\text{div} \vec{H} = 0 \quad (\text{I.4.16})$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\mu \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (\text{I.4.17})$$

$$\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = \vec{J} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{I.4.18})$$

Il est important de noter d'une part, que les deux premières équations ne sont d'aucune utilité pour traiter les problèmes de propagation d'ondes, et d'autre part, que les propriétés du milieu comme ε , μ , ou σ_e dépendent de la température donc peuvent dépendre du temps ! En appliquant l'identité $\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{\text{rot}} = \text{grad div} - \Delta$ aux deux dernières équations, il vient pour le champ électrique :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = \text{grad div} \vec{E} - \Delta \vec{E} = \frac{1}{\varepsilon} \text{grad} \rho_e + \rho_e \text{grad} \frac{1}{\varepsilon} - \Delta \vec{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} (\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H}) = -\mu \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} - \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad \text{soit, pour un}$$

$$\text{milieu isotrope :} \quad \vec{\square} \vec{E} = \Delta \vec{E} - \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon} \text{grad} \rho_e + \mu \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} \quad (\text{I.4.19})$$

De la même façon, pour le champ magnétique :

$$\overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = \text{grad div} \vec{H} - \Delta \vec{H} = -\Delta \vec{H} = \overrightarrow{\text{rot}} (\vec{J} + \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}) = \overrightarrow{\text{rot}} \vec{J} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E}) = \overrightarrow{\text{rot}} \vec{J} - \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2}$$

$$\text{ou bien :} \quad \vec{\square} \vec{H} = \Delta \vec{H} - \varepsilon \mu \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = -\overrightarrow{\text{rot}} \vec{J} \quad (\text{I.4.20}).$$

Si le milieu vérifie l'électroneutralité ($\rho_e = 0$) et en l'absence de courants de convection ($\vec{J} = \sigma_e \vec{E}$), les équations deviennent :

$$\boxed{\vec{\square} \vec{E} = \mu \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} = \mu \frac{\partial}{\partial t} (\sigma_e \vec{E})} \quad (\text{I.4.21})$$

$$\boxed{\vec{\square} \vec{H} = -\vec{\text{rot}} \vec{J} = -\vec{\text{rot}} (\sigma_e \vec{E})} \quad (\text{I.4.22})$$

qui conduisent aux équations homogènes de d'Alembert dans le cas d'un diélectrique parfait ($\sigma_e = 0$) :

$$\boxed{\vec{\square} \vec{E} = \vec{\square} \vec{H} = 0} \quad (\text{I.4.23})$$

4.1.1.2- Équation d'Onde dans le Formalisme Complexe

On aura ici la même démarche en cherchant la solution dans le formalisme complexe, mieux adapté aux milieux conducteurs, sous la forme d'une onde harmonique de pulsation ω . A partir des relations (I.4.17-18), en

remarquant comme souligné précédemment, que $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = i\omega \vec{E}$ et $\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = i\omega \vec{H}$, on obtient :

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = -\mu i\omega \vec{H}$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} = \sigma_e \vec{E} + \epsilon i\omega \vec{E} = (\sigma_e + i\epsilon\omega) \vec{E} = i\omega \hat{\epsilon} \vec{E}$$

avec $\hat{\epsilon} = \epsilon - \frac{i\sigma_e}{\omega} = \epsilon' - i\epsilon''$ la permittivité complexe dans laquelle le terme ϵ' rend compte de la capacité du milieu à stocker l'énergie thermique et ϵ'' rend compte des pertes par dissipation d'énergie. En appliquant de la même façon que précédemment l'identité $\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} = \vec{\text{grad}} \text{div} - \vec{\Delta}$, on a pour le champ électrique :

$$\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} \vec{E} = \vec{\text{grad}} \text{div} \vec{E} - \vec{\Delta} \vec{E} = -\mu i\omega \vec{\text{rot}} \vec{H} = -\mu i\omega i\omega \hat{\epsilon} \vec{E} = \mu\omega^2 \hat{\epsilon} \vec{E} = \hat{\gamma}^2 \vec{E}$$

ce qui devient pour un milieu vérifiant l'électroneutralité dans lequel $\text{div}(\epsilon \vec{E}) \equiv 0 = \epsilon \text{div} \vec{E} + \vec{E} \cdot \vec{\text{grad}} \epsilon$:

$$\vec{\text{grad}} \left(\vec{E} \cdot \frac{1}{\epsilon} \vec{\text{grad}} \epsilon \right) + \vec{\Delta} \vec{E} + \hat{\gamma}^2 \vec{E} = 0 \quad (\text{I.4.24})$$

se simplifiant dans le cas d'un milieu isotrope en :

$$\boxed{\vec{\Delta} \vec{E} + \hat{\gamma}^2 \vec{E} = 0} \quad (\text{I.4.25})$$

Symétriquement, pour le champ magnétique :

$$\vec{\text{rot}} \vec{\text{rot}} \vec{H} = \vec{\text{grad}} \text{div} \vec{H} - \vec{\Delta} \vec{H} = i\omega \hat{\epsilon} \vec{\text{rot}} \vec{E} = -\mu i\omega i\omega \hat{\epsilon} \vec{H} = \mu\omega^2 \hat{\epsilon} \vec{H} = \hat{\gamma}^2 \vec{H}$$

soit :

$$\boxed{\vec{\Delta} \vec{H} + \hat{\gamma}^2 \vec{H} = 0} \quad (\text{I.4.26})$$

Ainsi, les deux équations (I.4.21-22) de d'Alembert (formalisme réel) ou d'Helmoltz (I.4.25-26, formalisme complexe) exprimées dans le système de coordonnées adéquat constituent le début de toute résolution d'un problème de propagation d'onde électromagnétique dans un milieu complexe (voir chapitre 2). Elle permettent de calculer notamment la répartition tridimensionnelle des champs dans un milieu complexe, et par là même d'en déduire la puissance volumétrique absorbée par la phase matérielle.

4.1.1.3- Dissipation d'Énergie - Théorème de Poynting

Comme cela a été établi au paragraphe 3.4.1, en combinant les deux dernières équations de Maxwell de façon à faire apparaître l'énergie portée par l'onde, on obtient l'équation de Poynting :

$$\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\text{div}(\vec{E} \times \vec{H}) - \vec{E} \cdot \vec{J} \quad (\text{I.3.41})$$

Le terme de gauche de cette équation peut s'exprimer, dans le cadre du formalisme complexe par :

$$\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \epsilon \vec{E} \cdot \vec{E}^* + \frac{1}{2} \mu \vec{H} \cdot \vec{H}^* \right] = \frac{\partial w}{\partial t} \quad (\text{I.3.42})$$

où w est la densité d'énergie électromagnétique de Maxwell.

Si l'on note que le terme $\vec{E} \cdot \vec{J}$ s'exprimera par $\frac{1}{2} \sigma_e \vec{E} \cdot \vec{E}^*$, et avec la définition du vecteur de Poynting (I.4.11), on obtient l'équation locale de Poynting :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \epsilon \vec{E} \cdot \vec{E}^* + \frac{1}{2} \mu \vec{H} \cdot \vec{H}^* \right] = -\text{div} \vec{S} - \frac{1}{2} \sigma_e \vec{E} \cdot \vec{E}^*$$

soit encore pour un milieu non magnétique :

$$\text{div} \vec{S} = -\frac{1}{2} \sigma_e \vec{E} \cdot \vec{E}^* - i\omega \left[\frac{1}{2} \epsilon \vec{E} \cdot \vec{E}^* + \frac{1}{2} \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{H}^* \right] \quad (\text{I.4.27})$$

Cette équation exprime que la divergence de la densité de flux d'énergie électromagnétique est égale à la puissance volumique dissipée dans le milieu (partie réelle), plus celle stockée dans les champs électriques et magnétiques (partie imaginaire). C'est-à-dire :

- $\text{Re} \{ \text{div} \vec{S} \} = \mathcal{A}$ puissance volumique dissipée (absorbée par la phase matérielle) ;
- $\text{Im} \{ \text{div} \vec{S} \} = 2\pi$ fois la différence des valeurs de puissances volumiques électriques et magnétiques stockées. Donc,

$$\mathcal{A} = -\text{Re} \{ \text{div} \vec{S} \} = \frac{1}{2} \sigma_e \vec{E} \cdot \vec{E}^* \quad (\text{I.4.28})$$

où σ_e représente les pertes conductives par courant continu et les pertes dues à la polarisation :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2} \sigma_{cc} |\vec{E}|^2 + \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' |\vec{E}|^2 \quad (\text{I.4.29})$$

Cette relation permet de distinguer entre les applications en courant continu (chauffage ohmique,...) et les applications ondulatoires, comme dans le cas des milieux dits "diélectriques" (non conducteurs) aux hyperfréquences ou aux fréquences micro-ondes, pour lesquelles le terme dû à la polarisation est largement majoritaire. Dans ce dernier cas :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' |\vec{E}|^2 = \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon_r'' \vec{E} \cdot \vec{E}^* = a_\lambda I(\vec{u}) \quad (\text{I.4.30})$$

Note I.4 : En toute rigueur, le théorème de Poynting est un bilan spatial. Avec $\frac{dw}{dt} = \iiint_V \frac{\partial w}{\partial t} dV$, il s'écrit :

$$\frac{dw}{dt} = -\iiint_V \text{div} \vec{S} dV - \iiint_V \vec{E} \cdot \vec{J} dV = \oint_{\Sigma} \vec{S} \cdot d\vec{\Sigma} - \iiint_V \vec{E} \cdot \vec{J} dV$$

Il n'est démontré que pour une surface fermée Σ . Il est donc abusif d'admettre qu'il s'applique également à toute partie de cette surface car le bilan n'implique pas que le flux du vecteur de Poynting à travers une surface ouverte mesure la puissance électromagnétique traversant cette surface. Ce théorème est cependant abusivement appliqué dans ces circonstances, ce qui peut conduire à des résultats absurdes (par exemple, le vecteur de Poynting d'une onde plane n'a pas partout le sens de propagation de l'onde, dans un milieu conducteur, du fait du déphasage entre les champs électrique et magnétique dû à la conductivité), mais peut donner des résultats corrects, par exemple dans le calcul de la puissance moyenne transportée par une onde harmonique à travers une surface ! Nous reviendrons largement sur ce point lors de la discussion sur l'intégration de l'équation des transferts radiatifs en coordonnées curvilignes au chapitre 3.

4.1.2- Milieux Diffusants - Formalisme des Transferts Radiatifs

Dans ce cas, on peut se limiter, pour traiter la plupart des applications, à la formulation du problème énergétique seul. C'est le domaine des transferts radiatifs, où il suffit d'établir le bilan pour la propagation de l'énergie radiante en définissant son interaction avec le milieu matériel à partir de ses « constantes optiques » (en pratique, l'indice de réfraction complexe du milieu, ou directement ses coefficients d'absorption et d'émission). Ce bilan conduit aisément au calcul de la fraction d'énergie qui est absorbée et/ou émise, et qui est stockée dans la phase matérielle ou échangée avec la phase photonique. L'énergie absorbée peut soit être convertie en chaleur, soit être réémise sous d'autres formes (luminescence, fluorescence...), ou alimenter des réactions chimiques ou biochimiques.

Les équations de Maxwell interviennent alors pour calculer les propriétés de diffusion d'un milieu matériel quelconque (souvent complexe par les applications envisagées) considéré comme un milieu particulière (on retrouve une conception lagrangienne à ce niveau), à partir de la résolution d'équations d'ondes interférant avec des particules de taille et de géométrie donnée. C'est le problème de Lorenz-Mie qui sera traité de façon relativement exhaustive dans le chapitre 2.

Le problème est alors d'obtenir un bilan d'énergie radiante I_λ dans un espace euclidien à six dimensions E_6 . Ce bilan doit être suffisamment général pour rendre compte de la possible complexité du comportement du milieu matériel. En effet, le milieu peut absorber, émettre (dans ce cas la loi de Boltzmann-Planck s'applique si le milieu est en équilibre thermodynamique local), et en raison de sa nature « particulière », diffuser le rayonnement (ce phénomène englobant la réflexion, la réfraction et la diffraction). Ce dernier point rend le problème particulièrement complexe, et l'on doit définir si la diffusion est élastique (sans changement de longueur d'onde) ou non ; si elle est indépendante (sans interaction avec les particules voisines) ou non ; et si la fonction de phase est isotrope ou non.

Sur ces dernières questions, on peut considérer que l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local est quasiment toujours vérifiée en diffusion élastique, excepté pour les phénomènes à dynamique très rapide (explosion nucléaire,...), ou si l'on considère des phases matérielles très peu denses (astrophysique). Le problème de la diffusion indépendante a été récemment passé en revue par Tien et Drolen (1987) qui ont montré que la plupart des applications en procédés répondaient à cette hypothèse (figure I.2).

Pour l'ensemble de ces raisons, les bilans qui suivent vont être établis pour le cas de la diffusion élastique indépendante, avec une phase matérielle à l'équilibre thermodynamique local, et une fonction de phase quelconque. De la même façon que l'on a défini un coefficient d'absorption du milieu a_λ pour la longueur d'onde λ (éq. I.2.62), on peut définir un coefficient d'émission ϵ_λ et un coefficient de diffusion s_λ . Par ailleurs, dans les conditions d'application de la loi de Kirchhoff (Siegel et Howell, 1992), on a $\epsilon_\lambda = a_\lambda$.

4.1.2.1- Équation des Transferts Radiatifs

Si l'on choisit le vecteur \vec{u} dans la direction de la normale à la surface $d\vec{S} = \vec{n}dS$, le bilan d'énergie radiante pour la direction \vec{u} dans l'angle solide $d\omega$ et dans l'intervalle spectral $d\lambda$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [e_\lambda dS du d\omega d\lambda] = & (I_\lambda dS d\omega d\lambda)|_u - (I_\lambda dS d\omega d\lambda)|_{u+du} - \underbrace{a_\lambda I_\lambda dS d\omega d\lambda du}_{\text{absorption}} + \underbrace{a_\lambda I_\lambda^\epsilon dS d\omega d\lambda du}_{\text{émission}} \\ & - \underbrace{s_\lambda I_\lambda dS d\omega d\lambda du}_{\text{pertes par diffusion dans la direction } u} + \underbrace{J_\lambda dS d\omega d\lambda du}_{\text{gain par diffusion du milieu environnant}} \end{aligned} \quad (\text{I.4.31})$$

e_λ est la densité d'énergie rayonnante (par définition, $e_\lambda = \frac{I_\lambda}{c}$) et la fonction de diffusion J_λ représente l'énergie diffusée par le milieu, provenant de toutes les directions $d\omega$ d'un élément de volume dV , sur l'intervalle spectral $d\lambda$ pendant le temps dt :

$$\frac{dE_\lambda}{dt} = J_\lambda dV d\omega d\lambda = s_\lambda I_\lambda dV d\omega d\lambda p_\lambda(\cos \Theta) \frac{d\omega'}{4\pi} \quad (\text{I.4.32})$$

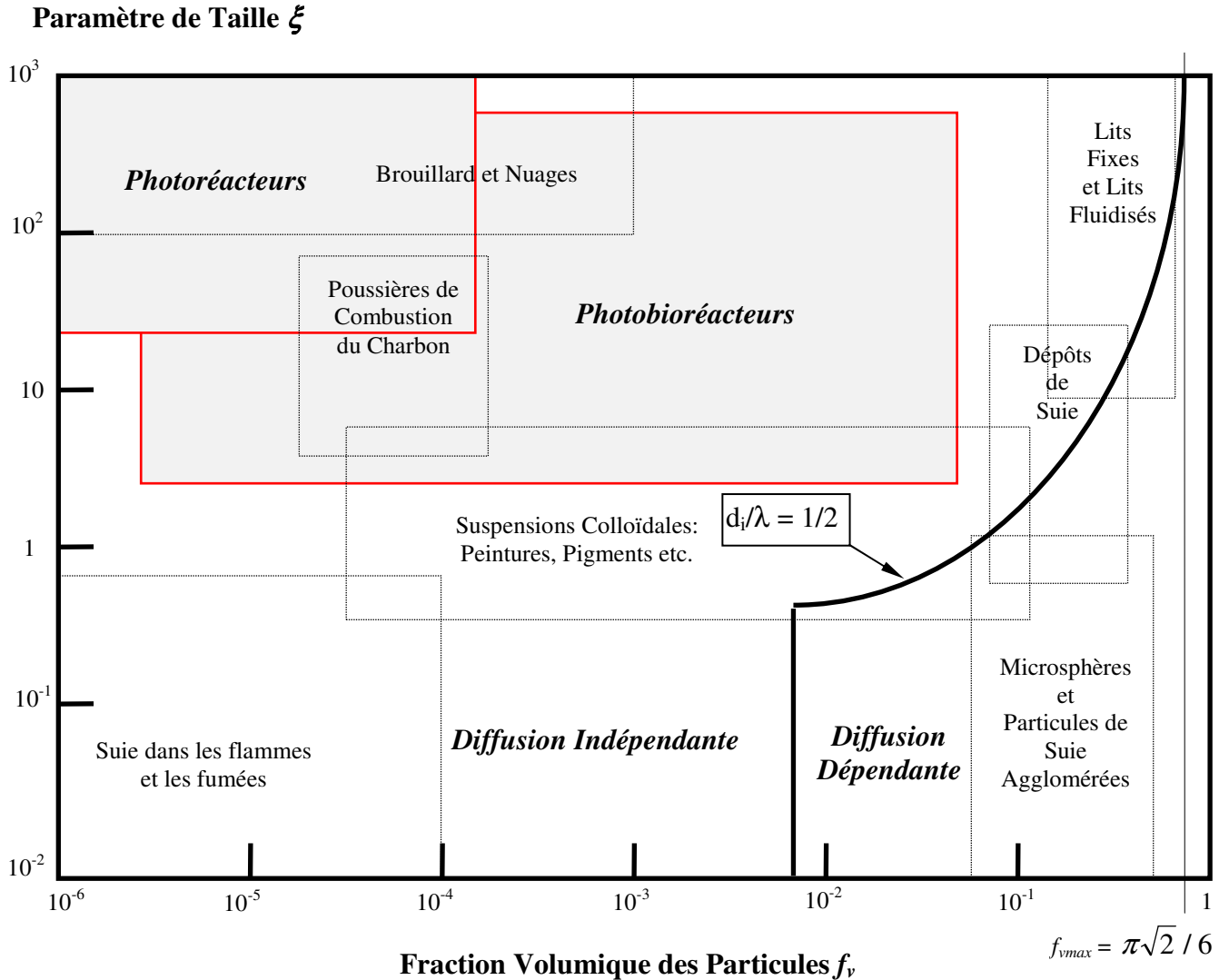


Figure I.2 : Définition des zones de diffusion dépendante et indépendante, en fonction du paramètre de taille des particules $\xi = \frac{\pi D}{\lambda}$ et de leur fraction volumique f_v (d'après Tien et Drolen, 1987). Ces auteurs ont démontré que la limite entre les deux catégories était donnée par le rapport $\frac{d_i}{\lambda} = \frac{1}{2}$ (où d_i est la distance moyenne entre les particules), ce qui conduit à la définition de la courbe limite (en gras)

$$\xi_{lim} = \frac{\pi}{2} \left[\left[\frac{6f_v}{\pi\sqrt{2}} \right]^{\frac{1}{3}} - 1 \right]^{-1}$$

; en prenant la valeur limite de $f_v = \pi\sqrt{2}/6$ de la conjecture de Kepler récemment démontrée. Cependant, pour des valeurs de $f_v < 0.006$ ($d_i/D = 4$), aucun phénomène de dépendance ne peut être observé.

soit :

$$\begin{aligned} J_\lambda &= \frac{S_\lambda}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda p_\lambda(\cos \Theta) d\omega' \\ &= \frac{S_\lambda}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p_\lambda(\theta, \varphi, \theta', \varphi') I_\lambda(\theta', \varphi') \sin \theta' d\theta' d\varphi' \end{aligned} \quad (\text{I.4.33})$$

On appelle "fonction de phase" ou diagramme de diffusion le terme $p(\omega, \omega') = p(\cos \Theta) = p(\theta, \varphi, \theta', \varphi')$ où Θ est l'angle entre les directions ω et ω' . Cette fonction de phase peut être calculée par la théorie de Lorenz-Mie ou être approchée par des expressions empiriques en adéquation avec des mesures expérimentales (chapitre 2). L'intégrale de la fonction de phase sur 4π stéradians est normée à un, de deux façons suivant les auteurs :

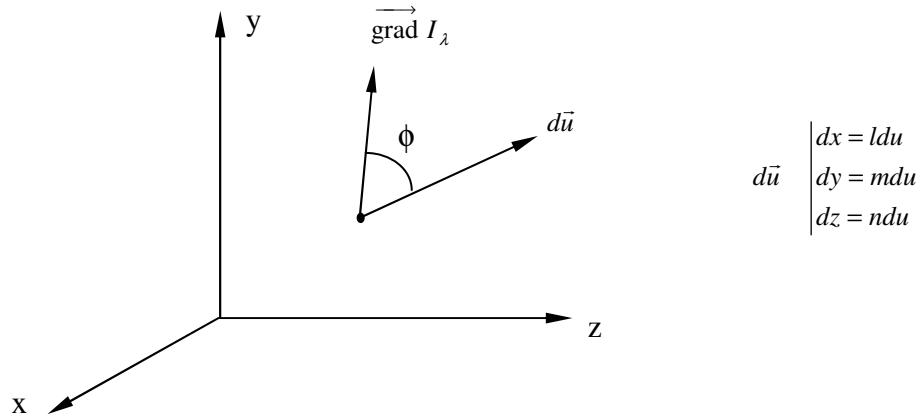
$$\frac{1}{4\pi} \iint_{4\pi} p_\lambda(\omega, \omega') d\omega' = 1, \text{ ou } \iint_{4\pi} p_\lambda(\omega, \omega') d\omega' = 1 \quad (\text{I.4.34})$$

En divisant alors le bilan par $dV d\omega d\lambda = dS du d\omega d\lambda$, on obtient :

$$\boxed{\frac{\partial e_\lambda}{\partial t} = -\frac{\partial I_\lambda}{\partial u} - a_\lambda I_\lambda + a_\lambda I_\lambda^\varepsilon - s_\lambda I_\lambda + \frac{S_\lambda}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda p_\lambda(\omega, \omega') d\omega'} \quad (\text{I.4.35})$$

qui est la forme directionnelle de l'équation des transferts radiatifs (Chandrasekhar, 1960 ; Siegel et Howell, 1992). Pour une direction donnée \vec{u} , on peut définir I_λ comme une fonction scalaire des coordonnées : $I_\lambda(x, y, z)$.

Sa différentielle est : $dI_\lambda = \frac{\partial I_\lambda}{\partial x} dx + \frac{\partial I_\lambda}{\partial y} dy + \frac{\partial I_\lambda}{\partial z} dz$.



l, m, n étant les cosinus directeurs de \vec{u} , et $d\vec{u}$ représentant le déplacement du point courant d'observation dans l'espace, on a :

$$dI_\lambda = \left(l \frac{\partial I_\lambda}{\partial x} + m \frac{\partial I_\lambda}{\partial y} + n \frac{\partial I_\lambda}{\partial z} \right) du = \vec{\text{grad}} I_\lambda \cdot d\vec{u}$$

donc en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{dI_\lambda}{du} = \left(l \frac{\partial I_\lambda}{\partial x} + m \frac{\partial I_\lambda}{\partial y} + n \frac{\partial I_\lambda}{\partial z} \right) = \vec{u} \cdot \vec{\text{grad}} I_\lambda \quad (\text{I.4.36})$$

ce qui permet d'exprimer (I.4.35) sous la forme générale :

$$\boxed{\frac{1}{c} \frac{\partial I_\lambda}{\partial t} = -\vec{u} \cdot \vec{\text{grad}} I_\lambda - (a_\lambda + s_\lambda) I_\lambda + a_\lambda I_\lambda^\varepsilon + \frac{S_\lambda}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda p_\lambda(\omega, \omega') d\omega'} \quad (\text{I.4.37})$$

qui est l'équation générale des transferts radiatifs. La forme de cette équation est intégral-différentielle, et elle ne s'intègre pas directement dans le formalisme de bilans des milieux continus développé au paragraphe 2. Ceci est dû bien sûr à la nature directionnelle de ce bilan, et au fait que le champ de radiation n'est généralement pas isotrope en un point donné. On peut cependant écrire cette équation différemment en définissant la dérivée

lagrangienne $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\text{grad}}$:

$$\frac{De_\lambda}{Dt} = \frac{1}{c} \frac{DI_\lambda}{Dt} = -(a_\lambda + s_\lambda)I_\lambda + a_\lambda I_\lambda^\varepsilon + \frac{s_\lambda}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda p_\lambda(\omega, \omega') d\omega' \quad (\text{I.4.38})$$

qui ressemble à un pseudo-bilan particulière pour une phase photonique (éq. I.2.16), le membre de droite représentant un ensemble de puits et sources.

En réalité, ce bilan relève rigoureusement du formalisme microscopique. Il peut d'ailleurs être démontré par une approche concurrente - la théorie du transport (Wing, 1962 ; Duderstadt et Martin, 1979) - qui consiste à faire des bilans d'espèces (portant l'énergie dans ce cas). Il porte alors le nom d'équation de transport ou de Boltzmann en référence à l'équation microscopique établie par cet auteur en théorie cinétique des gaz, et qui peut servir de base, par intégration, pour retrouver les expressions des bilans locaux établies au paragraphe 2 (De Groot et Mazur, 1984), en leur conférant ainsi une signification microscopique. Une démonstration mathématique lourde et fortement axiomatique a malgré tout été proposée pour cette équation (Preisendorfer, 1957). Elle peut servir de base théorique pour l'unification du formalisme des transferts radiatifs, de la même façon que l'approche proposée par Wilmanski (1998) pour la mécanique des milieux continus.

Remarque 1 :

Si l'équilibre thermodynamique local est respecté, l'intensité locale liée à l'émission est donnée de façon isotrope par la distribution spectrale d'intensité de Boltzmann-Planck :

$$I_\lambda^\varepsilon = n_\lambda^2 \frac{2c_1}{\lambda^5 (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)} \quad (\text{I.4.39})$$

où :

$$\begin{aligned} c_1 &= hc^2 & c &= \frac{c_0}{n} \\ c_2 &= \frac{hc}{k} \lambda = \frac{\lambda_0}{n} \end{aligned} \quad (\text{I.4.40})$$

Remarque 2 :

L'équation des transferts radiatifs (I.4.35) pour la direction \vec{u} s'écrit souvent de façon condensée en définissant l'épaisseur optique du milieu :

$$Z_\lambda = \int_0^u (a_\lambda + s_\lambda) du \quad (\text{I.4.41})$$

et l'albédo de diffusion :

$$\varpi_\lambda = \frac{s_\lambda}{a_\lambda + s_\lambda}, \quad 1 - \varpi_\lambda = \frac{a_\lambda}{a_\lambda + s_\lambda} \quad (\text{I.4.42})$$

ce qui donne en régime permanent :

$$\frac{dI_\lambda}{dZ_\lambda} = -I_\lambda + \underbrace{(1 - \varpi_\lambda)I_\lambda + \frac{\varpi_\lambda}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda p_\lambda(\omega, \omega') d\omega'}_{J_\lambda} \quad (\text{I.4.43})$$

On pose souvent le terme de droite égal à la fonction source J_λ , ce qui donne finalement, avec ces conventions :

$$\frac{dI_\lambda}{dZ_\lambda} = -I_\lambda + J_\lambda \quad (\text{I.4.44})$$

Remarquons que si a_λ et s_λ sont constants le long du chemin optique, on a : $dZ_\lambda = (a_\lambda + s_\lambda)du$.

4.1.2.2- Équations Moyennes Intégrales Locales

L'équation des transferts radiatifs (I.4.37) peut faire l'objet de simplifications, utilisables pour traiter un nombre restreint d'applications simples, à partir de deux types d'intégrations moyennes : sur l'ensemble des directions $d\omega$ (4π stéradians) et sur tout ou partie du spectre des longueurs d'onde λ .

Il faut pour cela définir des grandeurs moyennes, à partir de l'intensité spécifique I_λ (figure I.3).

La densité de flux d'énergie radiante $\vec{J}_{R\lambda}$, l'intensité spécifique moyenne \bar{I}_λ et l'énergie rayonnante totale ou irradiance G_λ , sont alors respectivement définies par les intégrales :

$$\vec{J}_{R\lambda} = \iint_{4\pi} I_\lambda \cos \Theta d\omega \quad (\text{I.4.45})$$

$$\bar{I}_\lambda = \frac{1}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda d\omega \quad (\text{I.4.46})$$

$$G_\lambda = \iint_{4\pi} I_\lambda d\omega = 4\pi \bar{I}_\lambda \quad \text{et} \quad G_\lambda^\varepsilon = \iint_{4\pi} I_\lambda^\varepsilon d\omega \quad (\text{I.4.47})$$

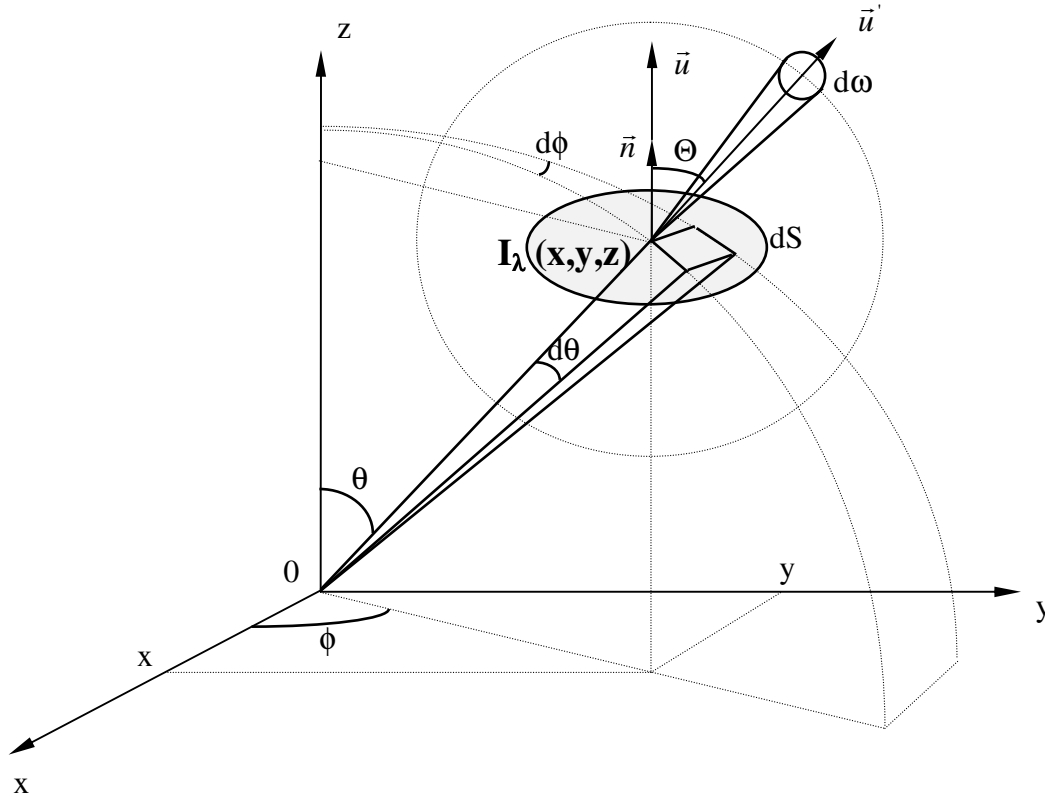


Figure I.3 : Définition des grandeurs intégrales à partir de l'intensité spécifique I_λ , en coordonnées sphériques (d'après Cornet *et al.*, 1994).

Dans l'équation (I.4.45), Θ est l'angle entre la normale de la surface de référence dS et la direction \vec{u} de I_λ pour l'intégration. Comme Θ est sous l'intégrale, la densité de flux $\vec{J}_{R\lambda}$ dépend de la direction de la normale, et par conséquent il s'agit bien d'un vecteur.

On peut également intégrer les grandeurs spectrales précédemment définies sur la totalité du spectre, d'où il résulte les définitions :

$$I, \bar{I}, G, G^\varepsilon, \bar{J}_R = \int_0^\infty I_\lambda, \bar{I}_\lambda, G_\lambda, G_\lambda^\varepsilon, \bar{J}_{R\lambda} d\lambda \quad (\text{I.4.48})$$

L'intégration sur 4π stéradians de l'équation (I.4.37) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \iint_{4\pi} \frac{\partial I_\lambda}{\partial t} d\omega &= - \iint_{4\pi} \vec{u} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} I_\lambda d\omega - (a_\lambda + s_\lambda) \iint_{4\pi} I_\lambda d\omega + a_\lambda \iint_{4\pi} I_\lambda^\varepsilon d\omega \\ &+ \frac{s_\lambda}{4\pi} \iiint_{4\pi} I_\lambda p_\lambda(\omega, \omega') d\omega' d\omega \end{aligned}$$

ce qui donne en introduisant (I.4.45-47) et en intégrant le dernier terme par parties :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial G_\lambda}{\partial t} = -\text{div} \bar{J}_{R\lambda} - (a_\lambda + s_\lambda) G_\lambda + a_\lambda G_\lambda^\varepsilon + s_\lambda G_\lambda \quad (\text{I.4.49})$$

soit finalement :

$$\boxed{\frac{1}{c} \frac{\partial G_\lambda}{\partial t} = \frac{\partial w_\lambda}{\partial t} = -\text{div} \bar{J}_{R\lambda} - a_\lambda G_\lambda + a_\lambda G_\lambda^\varepsilon = -\text{div} \bar{J}_{R\lambda} - \mathcal{A}_\lambda + \mathcal{E}_\lambda} \quad (\text{I.4.50})$$

en définissant la vitesse volumétrique d'absorption de l'énergie radiante \mathcal{A}_λ et la vitesse volumétrique d'émission de l'énergie radiante \mathcal{E}_λ qui sont échangées avec la phase matérielle, et où l'on a réintroduit l'expression de la densité d'énergie rayonnante w (eq. I.3.42). On note que l'énergie diffusée disparaît de ce bilan car elle n'est ni échangée, ni stockée par la phase matérielle.

Si l'on s'intéresse à tout ou partie du spectre des longueurs d'ondes, on peut intégrer (I.4.50) sur un intervalle $\Delta\lambda$ pour obtenir, à partir des définitions (I.4.48) :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial G}{\partial t} = -\text{div} \bar{J}_R - aG + aG^\varepsilon = -\text{div} \bar{J}_R - \mathcal{A} + \mathcal{E} \quad (\text{I.4.51})$$

où l'on a :

$$\boxed{\mathcal{A} = aG = \iiint_{\Delta\lambda 4\pi} a_\lambda I_\lambda d\lambda d\omega} \quad (\text{I.4.52})$$

$$\boxed{\mathcal{E} = aG^\varepsilon = \iiint_{\Delta\lambda 4\pi} a_\lambda I_\lambda^\varepsilon d\lambda d\omega} \quad (\text{I.4.53})$$

Ces grandeurs moyennes \mathcal{A} et \mathcal{E} sont fondamentales car elles déterminent les vitesses volumétriques locales d'énergie radiante échangée avec la phase matérielle. Dans le cas des photoréacteurs, la vitesse volumétrique \mathcal{A} est de plus à la base du calcul de la vitesse volumétrique locale de réaction chimique ou biochimique.

L'intégration sur un domaine donné de longueurs d'ondes $\Delta\lambda$, telle que réalisée dans les relations (I.4.52-53), ou telle que l'on peut l'envisager en utilisant (I.4.48) pour résoudre (I.4.37) ne va pas sans poser un problème dans la définition des coefficients moyens d'absorption et de diffusion a et s . En effet, ceux-ci devront être obtenus par les moyennes spectrales :

$$a = \frac{\int a_\lambda d\lambda}{\Delta\lambda} \quad (\text{I.4.54})$$

$$s = \frac{\int s_\lambda d\lambda}{\Delta\lambda} \quad (\text{I.4.55})$$

4.1.3- Choix d'une Stratégie de Modélisation

Si en théorie le choix est libre entre l'utilisation de l'approche électromagnétique ou des transferts radiatifs pour traiter un problème donné, il en est tout autrement en pratique, car la complexité liée à la résolution des équations de Maxwell est telle que sa mise en oeuvre est totalement exclue pour toute une catégorie de milieux complexes (milieux diffusants). Il se trouve par ailleurs, que dans ces cas, l'aspect énergétique seul permet de répondre aux problèmes posés, ce qui ne justifie en aucun cas l'utilisation du formalisme électromagnétique.

Ainsi, lorsque l'on est en présence d'un milieu diffusant, seul le formalisme des transferts radiatifs permet de gérer la complexité liée au milieu matériel. Ce type de comportement peut être simplement identifié en calculant l'albédo de diffusion simple :

$$\varpi_\lambda = \frac{s_\lambda}{a_\lambda + s_\lambda} \quad (\text{I.4.42})$$

qui varie entre 0 pour les milieux absorbants, et 1 pour les milieux diffusants. Cela nécessite cependant d'avoir une description correcte du milieu complexe à l'échelle locale ; c'est à dire une description réaliste du milieu discontinu (particulaire) qui sera considéré comme un milieu pseudo-continu dans le traitement théorique. Ce formalisme s'impose également de lui-même lorsque le milieu matériel est susceptible de produire du rayonnement (émission thermique par exemple), dans la mesure où cette propriété des corps n'est pas prise en compte dans la théorie maxwellienne.

Par contre, dans le cas d'un milieu absorbant ($\varpi_\lambda \rightarrow 0$), pouvant être considéré comme un milieu continu, ou sur lequel il est possible d'exprimer les lois de discontinuité des surfaces singulières ("jump conditions"), le choix du formalisme est libre. La formulation électromagnétique, plus détaillée permet alors de tenir compte notamment des phénomènes de résonance (c'est le cas de la théorie de Lorenz-Mie) et devra être utilisée pour un certain nombre d'applications, surtout lorsque l'on est en présence de problèmes géométriquement simples. Le choix dépend alors d'un paramètre de taille :

$$\zeta = \frac{L}{d_c} \quad (\text{I.4.56})$$

qui représente le rapport de la dimension caractéristique du milieu considéré L sur la distance de pénétration de l'onde d_c (profondeur de peau) dans ce même milieu. En effet, l'influence de ce paramètre sur les qualités d'approximation du formalisme des transferts radiatifs a été étudiée par Ayappa *et al.* (1991). Ces auteurs ont montré que pour un très grand nombre de milieux dans le domaine de fréquence des micro-ondes (milieux absorbants), l'approximation par l'approche des transferts radiatifs était exacte (mieux que 1%) pour $\zeta > 2,7$. A titre d'exemple, la figure I.4 montre les différences obtenues entre les deux approches pour des valeurs de ζ inférieures à 3. Il apparaît clairement, que même pour des valeurs de ce paramètre voisines de 2, l'accord est excellent pour la précision couramment rencontrée en procédique (cette figure pourra être comparée avec celle donnant les profils d'énergie radiante pour le même problème dans un milieu diffusant, et donnée au chapitre 3). L'utilisation souhaitable des équations de Maxwell (qui n'est pas possible en présence d'un milieu complexe diffusant) repose donc sur les deux conditions :

$$\varpi \leq 0,1 \quad \text{et} \quad \zeta \leq 2$$

À l'inverse, le problème pourra avantageusement être traité à l'aide du formalisme radiatif.

En conclusion, la stratégie, en terme de modélisation des phénomènes de transfert de rayonnement, repose largement (en tout cas de façon plus marquée que pour les autres phénomènes de transfert) sur un choix judicieux de l'échelle locale de description, ainsi que sur la caractérisation correcte du milieu complexe en terme de propriétés électromagnétiques.

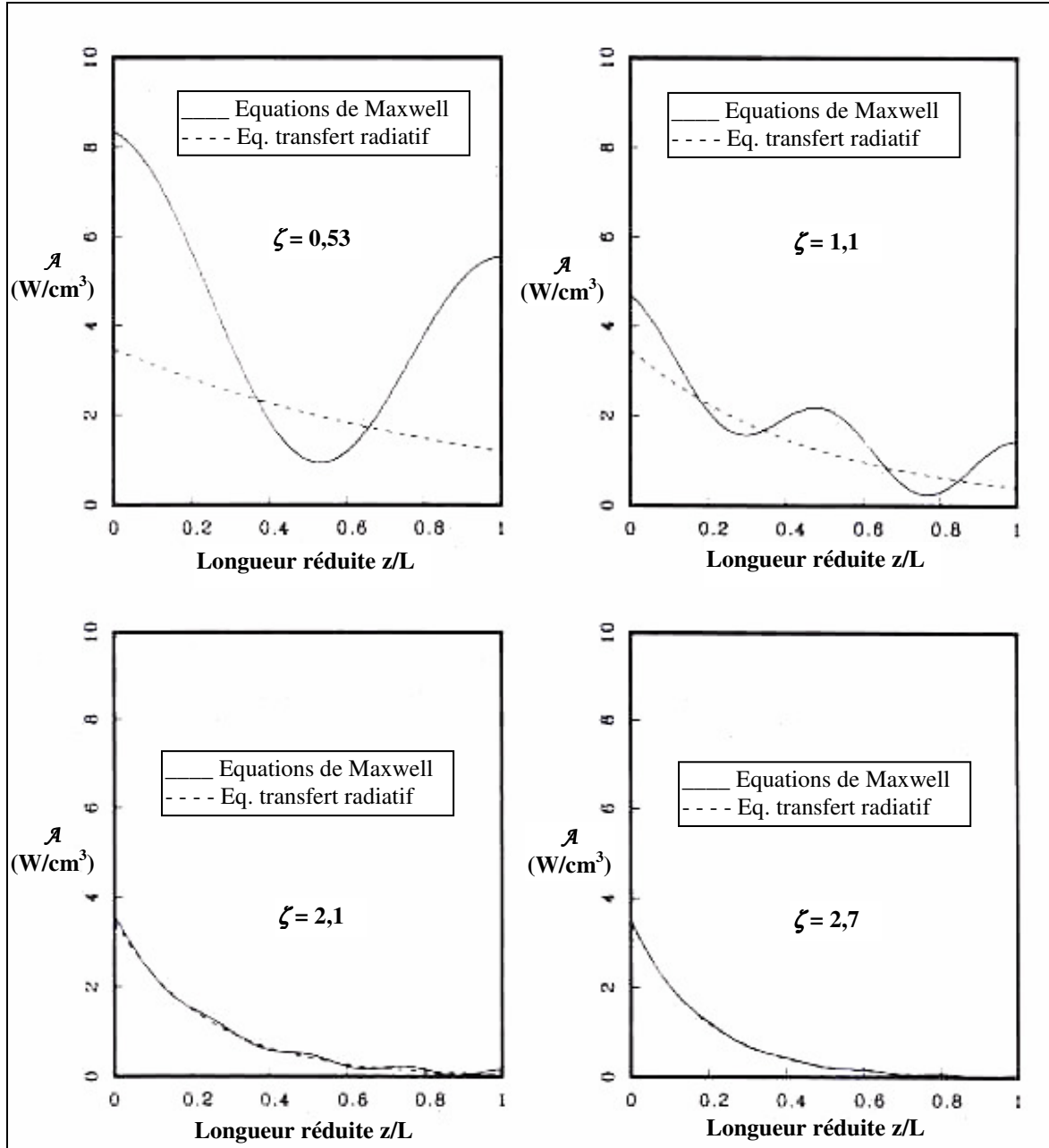


Figure I.4 : Comparaison entre formulation électromagnétique et formalisme des transferts radiatifs pour les profils de vitesse volumétrique d'absorption du rayonnement en fonction du paramètre de taille ζ . Le milieu est exposé à un rayonnement incident $I_0 = 3.10^4 \text{ W/m}^2$, à une fréquence de 2450 MHz. La longueur d'onde dans le milieu est $\lambda_m = 1,84 \text{ cm}$ et la distance de pénétration correspondante pour ce matériau est $d_c = 1/\gamma'' = 1,73 \text{ cm}$ (d'après Ayappa *et al.*, 1991).

\mathcal{A} est obtenue par l'équation (I.4.30), à partir du champ électrique (équations de Maxwell), ou de l'intensité locale (transferts radiatifs).

4.2- Bilans pour La Phase Matérielle

Les bilans qui sont présentés ici découlent tous des relations générales établies au paragraphe 2 (équ. I.2.10 et I.2.16).

4.2.1- Bilans Matière

Dans le cadre de la convention massique, le bilan matière sur l'espèce k s'écrit :

$$\boxed{\frac{\partial \rho_k(z_k)}{\partial t} = -\text{div} \rho_k(z_k) \vec{v}_k + \sum_{j=1}^r v_{kj} r_j}, (k = 1, 2, \dots, n) \quad (\text{I.4.57})$$

où le terme (z_k) n'existe que pour un bilan sur une espèce chargée (voir équ. I.3.12-16).

Comme la masse est conservée pour chaque réaction chimique prise séparément, on a forcément :

$$\sum_{k=1}^n v_{kj} = 0, (j = 1, 2, \dots, r) \quad (\text{I.4.58})$$

Si l'on somme l'équation (I.4.57) sur tous les constituants k , on obtient l'équation de continuité :

$$\boxed{\frac{\partial \rho_{(e)}}{\partial t} = -\text{div} \rho_{(e)} \vec{v}} \quad (\text{I.4.59})$$

où $\rho_{(e)}$ est la masse (charge) volumique totale, $\rho_{(e)} = \sum_{k=1}^n \rho_k(z_k)$ et \vec{v} la vitesse barycentrique,

$$\vec{v} = \sum_{k=1}^n \rho_k(z_k) \vec{v}_k / \rho.$$

Si l'on introduit la dérivée particulière D/Dt et la densité de flux conductive $\vec{J}_k = \rho_k(\vec{v}_k - \vec{v})$, l'équation (I.4.57) devient :

$$\frac{D\rho_k(z_k)}{Dt} = -\rho_k(z_k) \text{div} \vec{v} - \text{div} \vec{J}_k + \sum_{j=1}^r v_{kj} r_j \quad (\text{I.4.60})$$

ou en fraction massique x_k (ou charge massique z_k) :

$$\rho \frac{Dx_k}{Dt} = -\text{div} \vec{J}_k + \sum_{j=1}^r v_{kj} r_j \quad (\text{I.4.61})$$

et l'équation (I.4.59) s'écrit :

$$\frac{D\rho_{(e)}}{Dt} = -\rho_{(e)} \text{div} \vec{v} \quad (\text{I.4.62})$$

Notons que d'après les définitions de \vec{v} et \vec{J}_k , on doit vérifier $\sum_{k=1}^n \vec{J}_k = 0$ ce qui signifie que l'on a seulement $n-1$ flux indépendants, donnés par la relation de Fick généralisée (paragraphe 2.2.2.1).

Si l'on utilise la convention molaire, les équations de bilan précédentes demeurent inchangées, en remplaçant ρ_k par C_k , z_k par z'_k , ρ par C , r_j par r'_j , \vec{v} par $\vec{v}' = \sum_{k=1}^n C_k \vec{v}_k / C$ et \vec{J}_k par \vec{J}'_k . Par contre, la relation (I.4.58) n'est plus forcément vérifiée.

Lorsque l'on s'intéresse à des applications photoréacteurs, il faut exprimer le terme de réaction des bilans à partir de l'expression de la vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement \mathcal{A} (équ. I.4.34) :

$$r_j' = \phi \mathcal{A} \quad (\text{I.4.63})$$

où ϕ est un rendement de conversion de l'énergie (en mol/J), calculé à partir du rendement quantique de la réaction. Notons que pour de nombreuses applications chimiques, ϕ est indépendant de \mathcal{A} , ce qui n'est jamais le cas pour les réactions biochimiques où ϕ devient par conséquent une grandeur locale !

4.2.2- Bilan de Quantité de Mouvement

L'équation de bilan de quantité de mouvement pour la phase matérielle s'écrit de façon tout à fait similaire à celle donnée au paragraphe 3 (éq. I.3.36) :

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x_i} [\rho v_i v_j + \Pi_{ij}] + \sum_k \rho_k(z_k) \vec{F}_k \quad (\text{I.4.64})$$

ou bien :

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = - \frac{\partial \Pi_{ij}}{\partial x_i} + \sum_k \rho_k(z_k) \vec{F}_k \quad (\text{I.4.65})$$

dans lesquelles Π_{ij} est le tenseur de pression ($\Pi_{ij} = \tau_{ij} + P\delta_{ij}$, usuellement supposé symétrique en hydrodynamique), \vec{F}_k est la force par unité de masse exercée sur le constituant k et ρ_k la masse volumique. D'un point de vue microscopique, on peut dire que le tenseur de pression résulte d'interactions à courte portée entre les particules du système, et que les forces volumiques \vec{F}_k contiennent toutes les interactions de longue portée existantes qui s'exercent sur le système. Cette dernière contribution représente un terme de source dans le bilan de quantité de mouvement.

Par opposition au paragraphe 3, il est clair que nous devons nous restreindre ici aux applications pour lesquelles les forces \vec{F}_k sont conservatives et dérivent d'un potentiel scalaire $\dot{\Phi}_k$ indépendant du temps :

$$\vec{F}_k = - \overrightarrow{\text{grad}} \dot{\Phi}_k, \quad \frac{\partial \dot{\Phi}_k}{\partial t} = 0 \quad (\text{I.4.66})$$

c'est à dire que sont ici envisagées les forces créées par le champ de pesanteur, le champ électrostatique et le champ d'action centrifuge, y compris la force de Coriolis (éq. I.2.31-33).

4.2.3- Bilans d'Énergie

Le bilan d'énergie cinétique est facilement obtenu en multipliant scalairement le bilan de quantité de mouvement par la vitesse \vec{v} , ce qui donne :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) = - \text{div} \left[\frac{1}{2} \rho v^2 \vec{v} + \vec{\Pi} \times \vec{v} \right] + \Pi_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \sum_k \rho_k(z_k) \vec{F}_k \cdot \vec{v} \quad (\text{I.4.67})$$

qui peut être comparé avec le bilan pour les champs variables donné par l'équation (I.3.44).

Le bilan d'énergie potentielle $\rho_{(e)} \dot{\Phi} \equiv \sum_k \rho_k(z_k) \dot{\Phi}_k$ (énergie liée aux champs) s'écrit à partir des équations (I.4.57 et I.4.66) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{(e)} \dot{\Phi} = - \text{div} \left[\rho_{(e)} \dot{\Phi} \vec{v} + \sum_{k=1}^n \dot{\Phi}_k \vec{J}_k \right] - \sum_{k=1}^n \rho_k(z_k) \vec{F}_k \cdot \vec{v} - \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k + \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^r \dot{\Phi}_k v_{kj} r_j \quad (\text{I.4.68})$$

Le dernier terme disparaît si l'énergie potentielle est conservée dans les réactions chimiques,

$$\sum_k \dot{\Phi}_k v_{kj} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (\text{I.4.69})$$

c'est à dire si la propriété des particules, qui est responsable de l'interaction avec le champ de forces est elle même conservée, ce qui est le cas de toutes les applications envisagées ici. L'équation (I.4.68) se réduit alors à :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{(e)} \dot{\Phi} = -\text{div} \left[\rho_{(e)} \dot{\Phi} \vec{v} + \sum_k \dot{\Phi}_k \vec{J}_k \right] - \sum_k \rho_k (z_k) \vec{F}_k \cdot \vec{v} - \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k \quad (\text{I.4.70})$$

En additionnant les bilans (I.4.67) et (I.4.70), on obtient alors le bilan d'énergie mécanique qui est une forme d'énergie non conservée puisqu'il existe un terme de source dans le bilan, qui ne disparaîtra qu'après avoir introduit l'énergie interne du système :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho_{(e)} \dot{\Phi} \right] = -\text{div} \left[\left(\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho_{(e)} \dot{\Phi} \right) \vec{v} + \vec{\Pi} \times \vec{v} + \sum_k \dot{\Phi}_k \vec{J}_k \right] + \Pi_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k \quad (\text{I.4.71})$$

Étant donné que l'énergie totale du système doit être conservée, on peut écrire le bilan sous la forme générale :

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho \dot{E}_{TOT} + w] = \frac{\partial E_{TOT}}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_{E_{TOT}} \quad (\text{I.4.72})$$

c'est à dire de la même façon que pour l'équation (I.3.50). Dans cette équation, nous avons posé :

$$\begin{aligned} E_{TOT} &= \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho_{(e)} \dot{\Phi} + \rho \dot{U} + w \\ \dot{E}_{TOT} &= \frac{1}{2} v^2 + \dot{\Phi} + \dot{U} \end{aligned} \quad (\text{I.4.73})$$

D'un point de vue macroscopique, cette équation, qui traduit le premier principe de la thermodynamique, peut être considérée comme la définition de l'énergie interne U . D'un point de vue microscopique, U représente l'énergie d'agitation thermique aussi bien que l'énergie due aux interactions moléculaires de courte portée. Comme pour les autres bilans, le flux d'énergie totale comporte un terme convectif $\rho \dot{E}_{TOT} \vec{v}$, un flux d'énergie dû au travail mécanique dans le système $\vec{\Pi} \times \vec{v}$, un terme d'énergie potentielle due à la diffusion des constituants dans le champ de forces $\sum_k \dot{\Phi}_k \vec{J}_k$, et finalement, un terme de « flux de chaleur » \vec{J}_Q et de flux d'énergie radiante \vec{J}_R :

$$\vec{J}_{E_{TOT}} = \rho \dot{E}_{TOT} \vec{v} + \vec{\Pi} \times \vec{v} + \sum_k \dot{\Phi}_k \vec{J}_k + \vec{J}_Q + \vec{J}_R \quad (\text{I.4.74})$$

Comme nous l'avons précisé au paragraphe 3.4.2, la contribution thermique liée à la phase matérielle est en fait la somme d'un terme de conduction (Fourier) et d'un terme de diffusion des k constituants du système $\vec{J}_Q = \vec{J}_Q^\circ + \sum_k H'_k \vec{J}'_k$. Contrairement à l'écriture condensée que nous avons gardée pour écrire les bilans

d'énergie et d'entropie dans le cas d'un couplage fort avec les champs, nous adopterons ici la formulation détaillée qui se prête beaucoup mieux à une exploitation des bilans pour des systèmes réactifs notamment. Dans ce cas, on peut trouver les expressions complètes des densités de flux \vec{J}'_k ou \vec{J}_k à utiliser à partir des forces généralisées dans la littérature spécialisée (Bird *et al.*, 1960 ; De Groot et Mazur, 1984 ; Haase, 1990).

A partir de ces définitions, si l'on soustrait l'équation (I.4.71) de l'équation (I.4.72), avec l'aide du bilan d'énergie radiante de la phase photonique (I.4.51) qui fait apparaître les termes de source \mathcal{A} et \mathcal{E} , on obtient le bilan d'énergie interne :

$$\frac{\partial \rho \dot{U}}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} = -\text{div} \left[\rho \dot{U} \vec{v} + \vec{J}_Q^\circ + \sum_k H'_k \vec{J}'_k \right] - \Pi_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k + \mathcal{A} - \mathcal{E} \quad (\text{I.4.75})$$

qui n'est bien sûr pas une grandeur conservée.

Si l'on exprime le tenseur de pression totale Π_{ij} à l'aide d'une partie scalaire hydrostatique P et d'un tenseur des contraintes τ_{ij} (voir paragraphe 4.2.2), ce qui réduit la discussion aux fluides non élastiques (pour un milieu élastique, le tenseur de pression à l'équilibre est le tenseur des contraintes élastiques) ; on obtient en lieu du bilan (I.4.75) en utilisant la définition de la fonction de dissipation visqueuse (éq. I.3.45) :

$$\rho \frac{D\dot{U}}{Dt} = -\text{div} \bar{J}_Q^\circ - \text{div} \sum_k H'_k \bar{J}'_k - P \text{div} \bar{v} + \eta \Phi + \sum_k \bar{J}_k \cdot \bar{F}_k + \mathcal{A} - \mathcal{E} \quad (\text{I.4.76})$$

que l'on peut comparer au bilan pour les champs variables (éq. I.3.59), et où l'équation :

$$\rho \frac{D\dot{Q}}{Dt} = -\text{div} \left[\bar{J}_Q^\circ + \sum_k H'_k \bar{J}'_k \right] \quad (\text{I.4.77})$$

définit $D\dot{Q}$, la chaleur fournie par unité de masse au système.

Ce bilan permet également, à l'aide de l'équation de continuité, d'écrire le premier principe de la thermodynamique sous la forme :

$$\frac{D\dot{U}}{Dt} = \frac{D\dot{Q}}{Dt} - P \frac{D\dot{V}}{Dt} - \dot{V} \eta \Phi + \dot{V} \sum_k \bar{J}_k \cdot \bar{F}_k + \dot{V} [\mathcal{A} - \mathcal{E}] \quad (\text{I.4.78})$$

où $\dot{V} = 1/\rho$ est le volume massique.

Rappelons enfin que cette présentation passe sous silence l'effet des flux de conduction croisés donnés par le principe de Curie et les relations d'Onsager-Casimir, conformément aux relations de la thermodynamique phénoménologique linéaire des processus irréversibles (Kirkwood et Crawford, 1952 ; Bird *et al.*, 1955 ; De Groot et Mazur, 1984 ; Haase, 1990 ; Slattery, 1999).

4.2.4- Bilan d'Entropie

Le bilan d'entropie sous sa forme générale a déjà été présenté par l'équation (I.3.76) lorsque l'on étudiait l'effet des champs variables. On peut le trouver sous deux formes :

$$\boxed{\frac{\partial \rho \dot{S}}{\partial t} = -\text{div} [\rho \dot{S} \bar{v} + \bar{J}_S] + \sigma = -\text{div} \left[\sum_k C_k S'_k \bar{v}'_k + \bar{J}_S \right] + \sigma} \quad (\text{I.4.79})$$

ou

$$\rho \frac{D\dot{S}}{Dt} = -\text{div} \bar{J}_S + \sigma \quad (\text{I.4.80})$$

D'autre part, à l'équilibre, la différentielle totale de l'entropie est donnée par la relation de Gibbs :

$$Td\dot{S} = d\dot{U} + Pd\dot{V} - \sum_{k=1}^n \mu_k dx_k \quad (\text{I.4.81})$$

ce qui conduit directement à la relation, à l'équilibre thermodynamique local :

$$T \frac{D\dot{S}}{Dt} = \frac{D\dot{U}}{Dt} + P \frac{D\dot{V}}{Dt} - \sum_{k=1}^n \mu_k \frac{Dx_k}{Dt} \quad (\text{I.4.82})$$

On obtient alors à partir de cette relation dans laquelle on introduit le bilan d'énergie interne, le bilan matière et l'équation de continuité :

$$\rho \frac{D\dot{S}}{Dt} = -\frac{\text{div} \left[\vec{J}_Q^\circ + \sum_{k=1}^n H'_k \vec{J}'_k \right]}{T} + \frac{\eta \Phi}{T} + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k + \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \text{div} \vec{J}_k + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r r_j^\circ A_j^\circ + \frac{1}{T} [\mathcal{A} - \mathcal{E}] \quad (\text{I.4.83})$$

dans lequel on a introduit la définition de l'affinité chimique :

$$A_j^\circ = -\sum_{k=1}^n v_{kj} \mu_k^\circ \quad (j = 1, 2, \dots, r) \quad (\text{I.3.71})$$

L'équation (I.4.83) peut facilement se mettre sous la forme du bilan d'entropie donné par l'équation (I.4.80), à partir des identités (I.3.72-75) et en utilisant $d\left(\frac{\mu_k^\circ}{T}\right) = -\frac{H'_k}{T^2} dT + \frac{1}{T} (d\mu_k^\circ)_T$ où l'indice T indique que l'on doit prendre la différentielle à température constante :

$$\begin{aligned} \rho \frac{D\dot{S}}{Dt} = -\text{div} \left[\frac{\vec{J}_Q^\circ + \sum_{k=1}^n H'_k \vec{J}'_k - \sum_{k=1}^n \mu_k^\circ \vec{J}_k}{T} \right] &- \frac{1}{T^2} \vec{J}_Q^\circ \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \left(\overrightarrow{\text{grad}}(\mu_k)_T - \vec{F}_k \right) \\ &+ \frac{\eta \Phi}{T} + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r r_j^\circ A_j^\circ + \frac{1}{T} [\mathcal{A} - \mathcal{E}] \end{aligned} \quad (\text{I.4.84})$$

ce qui donne par identification :

$$\boxed{\vec{J}_S = \frac{1}{T} \left(\vec{J}_Q^\circ + \sum_{k=1}^n H'_k \vec{J}'_k - \sum_{k=1}^n \mu_k^\circ \vec{J}_k \right) = \frac{\vec{J}_Q^\circ}{T} + \sum_{k=1}^n S'_k \vec{J}'_k} \quad (\text{I.4.85})$$

$$\boxed{\sigma = -\frac{1}{T^2} \vec{J}_Q^\circ \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \vec{J}_k \cdot \left(\overrightarrow{\text{grad}}(\mu_k)_T - \vec{F}_k \right) + \frac{\eta \Phi}{T} + \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r r_j^\circ A_j^\circ + \frac{1}{T} [\mathcal{A} - \mathcal{E}]} \quad (\text{I.4.86})$$

que l'on pourra comparer avec les expressions pour les champs variables (I.3.79-80).

L'expression de σ donnée ici est de toute évidence invariante dans un repère galiléen, ce qui rend la partition du bilan d'entropie unique. D'autre part, elle est en accord avec l'expression déjà proposée pour un système isotherme, isochore, sans dissipation visqueuse ni émission (Cornet et *al.*, 1994).

Enfin, rappelons que les valeurs des termes \mathcal{A} et \mathcal{E} ne peuvent être calculées qu'à partir du bilan sur la phase photonique par :

$$\mathcal{A} = aG = \int \int \int_{\Delta\lambda 4\pi} a_\lambda I_\lambda d\lambda d\omega \quad (\text{I.4.52})$$

$$\mathcal{E} = aG^\epsilon = \int \int \int_{\Delta\lambda 4\pi} a_\lambda I_\lambda^\epsilon d\lambda d\omega \quad (\text{I.4.53})$$

Notations

	[0] sans dimension	[-] pas d'unité	[+] dimension variable
a	Coefficient d'absorption	$[m^{-1}]$	
\mathcal{A}	Vitesse volumétrique d'absorption d'énergie radiante	$[W.m^{-3}]$	
A_r	Affinité chimique de la réaction r	$[J.mol^{-1}]$	
\vec{A}	Potentiel vecteur magnétique	$[Wb.m^{-1}]$	
\vec{B}	Induction magnétique	$[T]$	
c	Vitesse de la lumière dans un milieu matériel quelconque	$[m.s^{-1}]$	
c_0	Vitesse de la lumière dans le vide	$= 299792458 m.s^{-1}$	
C	Concentration molaire totale	$[mol.m^{-3}]$	
C_i	Concentration molaire du constituant i	$[mol.m^{-3}]$	
d_i	Distance moyenne entre particules	$[m]$	
d_c	Distance caractéristique de pénétration (profondeur de peau)	$[m]$	
D	Diamètre de particule	$[m]$	
D_{ij}	Coefficient de diffusion	$[m^2.s^{-1}]$	
\vec{D}	Induction électrique	$[C.m^{-2}]$	
e	Densité d'énergie rayonnante	$[J.m^{-3}.sr^{-1}]$	
\mathcal{E}	Vitesse volumétrique d'émission de l'énergie radiante	$[W.m^{-3}]$	
E_{TOT}	Densité volumique d'énergie totale	$[J.m^{-3}]$	
\dot{E}_{TOT}	Densité massique d'énergie totale	$[J.kg^{-1}]$	
\vec{E}	Champ électrique	$[V.m^{-1}]$	
f_v	Fraction volumique	$[0]$	
\vec{F}	Force pondéromotrice par unité de volume	$[N.m^{-3}]$	
\vec{F}_k	Force par unité de masse	$[N.kg^{-1} \text{ ou } V]$	
$F_{\lambda\mu}$	4-tenseur des champs (éq. I.2.38)		
\vec{g}	Accélération de la pesanteur	$[m.s^{-2}]$	
G	Energie rayonnante totale ou irradiance	$[W.m^{-2}]$	
$G^{\lambda\mu}$	4-tenseur excitation (éq. I.2.22)		
h	Constante de Planck	$= 6,6260755.10^{-34} J.s$	
H	Densité volumique d'enthalpie	$[J.m^{-3}]$	
\dot{H}	Densité massique d'enthalpie	$[J.kg^{-1}]$	
H'_k	Enthalpie molaire du constituant k	$[J.mol^{-1}]$	
\vec{H}	Champ magnétique	$[A.m^{-1}]$	
I	Intensité spécifique d'énergie radiante	$[W.m^{-2}]$	
\bar{I}	Intensité spécifique moyenne	$[W.m^{-2}]$	
J	Fonction source	$[W.m^{-2}]$	
\mathcal{J}	Energie radiante diffusée	$[W.m^{-3}]$	
\vec{j}	Densité de courant électrique de conduction	$[A.m^{-2}]$	
\vec{J}	Densité de courant totale	$[A.m^{-2}]$	
\vec{J}_{ETOT}	Densité de flux d'énergie totale	$[W.m^{-2}]$	
\vec{J}_H	Densité de flux d'enthalpie	$[W.m^{-2}]$	
\vec{J}_i	Densité de flux de matière du constituant i	$[kg.m^{-2}.s^{-1} \text{ ou } mol.m^{-2}.s^{-1}]$	
$J_{(ji)}$	Densité de flux de Ψ	$[\Psi.m^{-2}.s^{-1}]$	
\vec{J}_Q	Densité de flux de chaleur	$[W.m^{-2}]$	
\vec{J}_R	Densité de flux d'énergie radiante	$[W.m^{-2}]$	
\vec{J}_S	Densité de flux d'entropie	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$	
\vec{J}_U	Densité de flux d'énergie interne	$[W.m^{-2}]$	
\vec{J}_v	Densité de courant électrique de convection	$[A.m^{-2}]$	

J^μ	4-vecteur densité de flux (éq. I.2.17)
$J^{\lambda\mu}$	4-tenseur densité de flux (éq. I.2.18)
\vec{j}	Polarisation magnétique [T]
k	Constante de Boltzmann = $1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
k_T	Conductivité thermique [$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
L	Trajet optique [m]
\mathcal{L}	Densité lagrangienne [J.m^{-3}]
m	Indice de réfraction complexe [0]
\vec{m}	Moment magnétique local [A.m^2]
\vec{M}	Densité massique d'aimantation [$\text{A.m}^2.\text{kg}^{-1}$]
$\vec{\mathcal{M}}$	Aimantation [A.m^{-1}]
n	Indice de réfraction réel [0]
$p(\omega, \omega') = p(\cos \Theta) = p(\theta, \varphi, \theta', \varphi')$	Fonction de phase [0]
\vec{p}	Moment électrique local [C.m]
P	Pression [Pa]
\vec{P}	Densité massique de polarisation électrique [C.m.kg^{-1}]
$\vec{\mathcal{P}}$	Polarisation électrique [C.m^{-2}]
q	Coordonnées généralisées [m]
q	Source d'énergie interne [W.m^{-3}]
Q	Charge [C]
\dot{Q}	Densité massique de débit de chaleur [W.kg^{-1}]
r_j	Vitesse volumétrique de la réaction chimique j [$\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ou $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$]
\Re	Résistivité électrique [$\Omega.\text{m}$]
s	Coefficient de diffusion [m^2]
S	Surface [m^2]
S	Densité volumique d'entropie [$\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$]
\dot{S}	Densité massique d'entropie [$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
S'_k	Entropie molaire du constituant k [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
\vec{S}	Vecteur de Poynting [W.m^{-2}]
t	Temps [s]
T_{ij}	Tenseur des contraintes de Maxwell [Pa]
$T^{\lambda\mu}$	4-tenseur d'énergie impulsion (éq. I.2.29-30)
u	Distance [m]
u'_i	Mobilité molaire du constituant i [mol.s.kg^{-1}]
\vec{u}	Vecteur unitaire [0]
U	Densité volumique d'énergie interne [J.m^{-3}]
\dot{U}	Densité massique d'énergie interne [J.kg^{-1}]
\vec{v}	Vitesse [m.s^{-1}]
V	Volume [m^3]
V	Potentiel électrique [V]
\dot{V}	Volume massique [$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$]
w	Densité d'énergie électromagnétique ou rayonnante de Maxwell [J.m^{-3}]
w^*	Densité d'énergie électromagnétique ou rayonnante [J.m^{-3}]
w_m	Débit massique [kg.s^{-1}]
x	Fraction massique ou molaire [0]
x_i	Coordonnées cartésiennes [m]
x^λ	Coordonnées dans l'espace de Lorentz
z_i	Charge massique ou molaire du constituant i [C.kg^{-1} ou C.mol^{-1}]
Z	Épaisseur optique [0]

Lettres Grecques

γ	Vecteur d'onde [m^{-1}]
Γ_{ij}	Facteur thermodynamique [0]
δ	Angle de pertes [rad]
δ_{ij}	Delta de Kronecker [0]
ε	Permittivité [F.m^{-1}]
ε_r	Permittivité relative [0]
ε_{ij}	Gradient de déformation [s^{-1}]
ζ	Paramètre de taille [0]
η	Viscosité dynamique [Pa.s]
θ	Angle [rad]
Θ	Angle entre deux directions d'observation [rad]
κ	Coefficient d'extinction [0]
κ_e	Susceptibilité électrique [F.m^{-1}]
κ_e°	Susceptibilité électrique [0]
λ	Longueur d'onde [m]
μ	Perméabilité [H.m^{-1}]
μ_k	Potentiel chimique du constituant k [J.mol^{-1} ou J.kg^{-1}]
μ_r	Perméabilité relative [0]
ν_{kr}	Coefficient stoechiométrique du constituant k dans la réaction r [0]
ξ	Paramètre de taille [0]
π	Source inertielle de quantité de mouvement [N.m^{-3}]
Π_{ij}	Tenseur de pression totale [Pa]
ϖ	Albédo de diffusion [0]
ρ	Masse volumique [kg.m^{-3}]
ρ_e	Charge volumique totale [C.m^{-3}]
ρ_k	Concentration massique du constituant k [kg.m^{-3}]
σ	Source d'entropie [$\text{W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$]
σ_{cc}	Conductivité électrique relative au courant continu [S.m^{-1}]
σ_e	Conductivité électrique [S.m^{-1}]
$\sigma_{(i)}$	Source de $\Psi_{(i)}$ [$\Psi.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$]
σ_{ij}	Contrainte de cisaillement [Pa]
Σ	Surface [m^2]
τ_{ij}	Contrainte de cisaillement [Pa]
φ	Angle [rad]
ϕ	Potentiel scalaire par unité de masse [J.kg^{-1}]
ϕ	Rendement de conversion de l'énergie radiante [mol.J^{-1}]
Φ	Fonction de dissipation visqueuse [s^{-2}]
$\dot{\Phi}$	Densité massique d'énergie potentielle [J.kg^{-1} ou V.m]
$\dot{\Phi}_k$	Densité massique d'énergie potentielle du constituant k [J.kg^{-1} ou V.m]
χ_m	Susceptibilité magnétique [H.m^{-1}]
χ_m°	Susceptibilité magnétique [0]
$\chi^{\lambda\mu\nu\rho}$	4-tenseur des propriétés électromagnétiques du milieu (éq. I.2.51)
$\psi_{(i)}$	Densité volumique de $\Psi_{(i)}$ [$\Psi.\text{m}^{-3}$]
$\Psi_{(i)}$	Grandeur extensive quelconque [+]
$\dot{\Psi}_{(i)}$	Densité massique de $\Psi_{(i)}$ [$\Psi.\text{kg}^{-1}$]
ω	Pulsation [s^{-1}]
ω	Angle solide [sr]
ω	Vitesse angulaire [s^{-1}]

Indices

c	Relatif à la conduction [-]
f	Relatif à la frontière mobile F [-]
l	Relatif à la convection [-]
0	Relatif aux propriétés dans le vide [-]
λ	Relatif à la longueur d'onde λ [sans changement d'unité pour une grandeur spectrale ou confère l'unité USI.m^{-1} pour une grandeur spectrique]

Exposants

a	Relatif à une source apparente en référentiel non inertiel
'	Relatif à une direction différente [-]
'	Relatif à une grandeur molaire [-]
'	Partie réelle d'un nombre complexe [-]
"	Partie imaginaire d'un nombre complexe [-]
*	Relatif à un complexe conjugué [-]
ϵ	Relatif à l'émission radiante [-]

Autres

\vec{E}	Espace à trois dimensions [-]
$\text{Re} \{ \}$	Partie réelle [-]
$\text{Im} \{ \}$	Partie imaginaire [-]
\hat{u}	Désigne la grandeur complexe associée à u .

Références Bibliographiques

- Ayappa K. G., Davis H. T., Crapiste G., Davis E. A., Gordon J. 1991. Microwave heating: an evaluation of power formulations. *Chem. Eng. Science*. **46** : 1005-1016.
- Berton R. 1991. *Magnétohydrodynamique*. Masson, Paris.
- Bird R. B., Curtiss C. F., Hirschfelder J. O. 1955. Fluid mechanics and the transport phenomena. *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*. **51**: 69-85.
- Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. 1960. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Bohren C. F., Huffman D. R. 1983. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley and Sons, Inc.
- Chandrasekhar S. 1960. *Radiative Transfer*. Dover publications Inc., New York.
- Chandrasekhar S. 1961. *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. Oxford University Press.
- Coeuret F., Storck A. 1993. *Eléments de génie électrochimique*. Tec. et Doc Lavoisier, 2nd éd.
- Cornet J-F. 2005. Theoretical foundations and covariant balances for chemical engineering applications with electromagnetic field. *Chem. Eng. Comm.* **192**: 647-666.
- Cornet J-F., Dussap C.G., Gros J.-B. 1994. Conversion of Radiant Light Energy in Photobioreactors. *A.I.Ch.E. J.* **40**: 1055-1066.
- De Groot S. R. 1969. *The Maxwell Equations*, In: Studies in statistical mechanics, vol. IV, J. de Boer and G. E. Uhlenbeck editors, North-Holland publishing company.
- De Groot S. R., Mazur P. 1984. *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover publications Inc. New York, 2nd ed.
- Dennery F. M. 1995. *Précis de Thermodynamique Rationnelle*. Masson, Paris.
- Duderstadt J. J., Martin W. R. 1979. *Transport Theory*. Wiley, New York.
- Duvaut G. 1990. *Mécanique des Milieux Continus*. Masson, Paris.
- Eringen A. C., Maugin G. A. 1990. *Electrodynamics of Continua II, Fluids and complex media*. Springer Verlag New York Inc.
- Goldstein H. 1980. *Classical Mechanics*. Addison-Wesley publishing company, 2nd ed.
- Haase R. 1990. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Dover publications Inc. New York, 2nd ed.
- Jou D., Casas-Vazquez J., Lebon G. 1993. *Extended Irreversible Thermodynamics*. Springer Verlag, Berlin.
- Kirkwood J. G., Crawford B. 1952. The macroscopic equations of transport. *J. Phys. Chem.* **56**: 1048-1051.
- Landau L. D., Lifchitz E. 1994a. *Théorie des Champs*, vol. 2. Ellipses-Mir, 5^{ième} ed.
- Landau L. D., Lifchitz E. 1994b. *Mécanique des Fluides*, vol. 6. Ellipses-Mir, 3^{ième} ed.
- Lindsay R. B., Margenau H. 1981. *Foundations of Physics*. Oxbow Press, 3^{ième} ed.
- Marsden J. E., Hughes T. J. R. 1994. *Mathematical Foundations of Elasticity*. Dover publications Inc. New York, 2nd ed.
- Mazur P., Prigogine I. 1952. Contribution à la thermodynamique de la matière dans un champ électromagnétique. *Mem. Acad. Roy. Bel. (Classe des Sciences)*, **23**: 1-56.
- Newman J. S. 1991. *Electrochemical Systems*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 2nd ed.
- Panofsky W., Phillips M. 1962. *Classical Electricity and Magnetism*. Addison-Wesley Publishing company, 2nd ed.
- Post E. J. 1997. *Formal Structure of Electromagnetics - General Covariance and Electromagnetics*. Dover publications Inc. New York, 2nd ed.
- Preisendorfer R. W. 1957. A Mathematical Foundation for Radiative Transfer Theory. *J. Math. Mech.* **6**: 685-730.
- Russakoff G. 1970. A derivation of the macroscopic Maxwell equations. *Am. J. Phys.* **38**: 1188-1195.
- Siegel R., Howell J. R. 1992. *Thermal Radiation Heat Transfer*. Hemisphere publishing corporation, Washington, 3rd ed.
- Slattery J. C. 1972. *Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua*. Mc Graw-Hill Inc.
- Slattery J. C. 1999. *Advanced Transport Phenomena*. Cambridge University Press.
- Tien C. L., Drolen B. L. 1987. Thermal radiation in particulate media with dependent and independent scattering. *Annual Review of Numerical Fluid Mechanics and Heat Transfer*, **1**: 1-32. Hemisphere, Washington DC.
- Truesdell C., Noll W. 1965. *The non-linear Field Theories of Mechanics*. Handbuch der Physik III/3. S. Flugge ed., Springer Verlag, Berlin.
- Truesdell C., Toupin R. 1960. *The Classical Field Theory*. Handbuch der Physik III/1. S. Flugge ed., Springer Verlag, Berlin.
- Wilmanski K. 1998. *Thermomechanics of Continua*. Springer Verlag, Berlin.
- Wing G. M. 1962. *An Introduction to Transport Theory*. John Wiley and Sons, New-York.

Appendice I.1

Obtention du Bilan de Grandeur Extensive du Champ Électromagnétique par le Principe de Moindre Action

1- Le Principe de Moindre Action (Lindsay et Margenau, 1981 ; Godstein, 1984 ; Landau et Lifchitz, 1994a ; Post, 1997)

Le principe de moindre action est une méthode variationnelle, largement utilisée pour l'établissement des équations de mouvement en mécanique classique. C'est un outil fondamental pour l'approche lagrangienne de la mécanique ainsi que pour la théorie tensorielle des champs. Il peut être généralisé à la mécanique des milieux continus (approche eulérienne) en définissant une densité lagrangienne, et s'avère alors être un redoutable concurrent de la présentation eulérienne par bilans de quantité de mouvement, compte tenu de sa très grande généralité.

Une présentation détaillée du principe de moindre action (encore appelé principe d'Hamilton ou principe de Maupertuis, bien que de subtiles différences existent) peut être consultée dans les ouvrages cités en référence ; on peut résumer son énoncé de la façon suivante : "pour tout système mécanique, on peut définir une intégrale S appelée action, qui présente un minimum pour tout mouvement réel, ce qui implique que ses variations δS sont nulles". Il est possible de représenter l'action sous la forme d'une intégrale du temps :

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L dt \quad (1)$$

où L est appelé lagrangien du système et $\delta S = 0$ en vertu du principe de moindre action.

Si l'on souhaite utiliser ce principe dans le cadre d'une formulation eulérienne, il est nécessaire de définir une densité lagrangienne \mathcal{L} telle que la relation (1) s'écrive alors :

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L} d\Omega \quad (2)$$

où $d\Omega = dt dV$.

2- Application au Champ Électromagnétique

Pour un mouvement donné de la phase matérielle (densité de courant J constante), on fait varier les potentiels du champ pour établir le bilan de grandeurs extensives du champ électromagnétique. Il est donc nécessaire de se placer d'emblée dans un référentiel inertiel relativiste, la densité lagrangienne \mathcal{L} devant rester invariante lors d'une transformation de Lorentz.

La densité lagrangienne du champ se définit alors à partir du 4-tenseur covariant des champs $F_{\lambda\mu}$ et du 4-vecteur densité de courant J^λ . Les tenseurs des champs F et des excitations G ont été précédemment définis, ainsi que leur relation via le tenseur des propriétés du milieu χ (voir paragraphe sur les équations constitutives). On rappelle :

$$F_{\lambda\mu} = \begin{bmatrix} 0 & -E_x & -E_y & -E_z \\ E_x & 0 & B_z & -B_y \\ E_y & -B_z & 0 & B_x \\ E_z & B_y & -B_x & 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

et

$$G^{\lambda\nu} = \frac{1}{2} \chi^{\lambda\nu\rho\mu} F_{\rho\mu} \quad (4)$$

ce qui conduit à l'expression :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{8} \chi^{\lambda\nu\mu\rho} F_{\lambda\nu} F_{\mu\rho} - J^\lambda A_\lambda \quad (5)$$

où A représente le potentiel 4-vecteur généralisé. On a alors pour l'action S :

$$S = - \int \left(\frac{1}{8} \chi^{\lambda\nu\mu\rho} F_{\lambda\nu} F_{\mu\rho} - J^\lambda A_\lambda \right) d\Omega = - \int \left(\frac{1}{4} G^{\lambda\nu} F_{\lambda\nu} - J^\lambda A_\lambda \right) d\Omega \quad (6)$$

le principe de moindre action conduit alors à résoudre, étant donné qu'on ne doit pas faire varier le courant :

$$\delta S = - \int \left[-J^\lambda \delta A_\lambda + \frac{1}{8} (\chi^{\lambda\nu\mu\rho} F_{\lambda\nu} \delta F_{\mu\rho} + \chi^{\lambda\nu\mu\rho} F_{\mu\rho} \delta F_{\lambda\nu}) \right] d\Omega = 0 \quad (7)$$

comme les deux derniers termes sont égaux, on obtient :

$$\delta S = - \int \left[-J^\lambda \delta A_\lambda + \frac{1}{4} (\chi^{\lambda\nu\mu\rho} F_{\mu\rho} \delta F_{\lambda\nu}) \right] d\Omega = - \int \left[-J^\lambda \delta A_\lambda + \frac{1}{2} G^{\lambda\nu} \delta F_{\lambda\nu} \right] d\Omega = 0 \quad (8)$$

On utilise alors la définition de F à partir du potentiel généralisé :

$$F_{\lambda\nu} = \frac{\partial A_\nu}{\partial x^\lambda} - \frac{\partial A_\lambda}{\partial x^\nu} \quad (9)$$

pour obtenir :

$$\delta S = - \int \left[-J^\lambda \delta A_\lambda + \frac{1}{2} G^{\lambda\nu} \left(\frac{\partial}{\partial x^\lambda} \delta A_\nu - \frac{\partial}{\partial x^\nu} \delta A_\lambda \right) \right] d\Omega = 0 \quad (10)$$

ce qui donne en permutant les indices λ et ν sur lesquels est faite la sommation et en remplaçant $F_{\nu\lambda}$ par $-F_{\lambda\nu}$:

$$\delta S = - \int \left[-J^\lambda \delta A_\lambda + \frac{1}{2} G^{\lambda\nu} \frac{\partial}{\partial x^\nu} \delta A_\lambda \right] d\Omega = 0 \quad (11)$$

On peut remarquer qu'en utilisant la relation $\partial F_{\lambda\nu} = 2\partial(\partial_\lambda A_\nu)$, on avait directement :

$$\frac{1}{2} G^{\lambda\nu} \delta F_{\lambda\nu} = G^{\lambda\nu} \delta \frac{\partial A_\nu}{\partial x^\lambda} = G^{\lambda\nu} \frac{\partial}{\partial x^\lambda} \delta A_\nu = -G^{\lambda\nu} \frac{\partial}{\partial x^\nu} \delta A_\lambda.$$

Intégrons par partie la deuxième intégrale de (11), ce qui revient à appliquer le théorème de Gauss :

$$\delta S = - \int \left[-J^\lambda + \frac{\partial G^{\lambda\nu}}{\partial x^\nu} \right] \delta A_\lambda d\Omega - \int G^{\lambda\nu} \delta A_\lambda dS_\nu \quad (12)$$

Dans le second terme, on doit prendre la valeur aux limites d'intégration. Les limites d'intégration sur les coordonnées sont à l'infini puisque le champ disparaît à l'infini. Aux limites d'intégration sur le temps, i.e. aux instants initial et final qui nous sont donnés, la variation des potentiels est nulle, car d'après le principe de moindre action, les potentiels sont connus à ces instants. Par conséquent, le second terme est nul et on obtient :

$$\delta S = - \int \left[-J^\lambda + \frac{\partial G^{\lambda\nu}}{\partial x^\nu} \right] \delta A_\lambda d\Omega = 0 \quad (13)$$

comme les variations δA_λ sont arbitraires, le coefficient de δA_λ doit être nul, soit :

$$\frac{\partial G^{\lambda\nu}}{\partial x^\nu} = J^\lambda \quad (14)$$

qui correspond bien à la relation (I.2.23) établie à partir du bilan de grandeurs extensives du champ.

Une démonstration analogue basée sur le formalisme hamiltonien est donnée dans l'ouvrage de Panofsky et Phillips (1962).

Appendice I.2

L'équation de continuité d'un fluide pur se met sous la forme :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div} \rho \vec{v} \quad (1)$$

$$\text{ou indifféremment } \frac{D\rho}{Dt} = -\rho \text{ div} \vec{v} \quad (2)$$

1- Pour toute fonction scalaire massique locale ψ , telle que $\rho\psi = \Psi$:

On a :

$$\begin{aligned} \frac{D\rho\psi}{Dt} &= \frac{\partial}{\partial t} \rho\psi + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \rho\psi \\ &= \rho \frac{D\psi}{Dt} + \psi \frac{D\rho}{Dt} \\ &= \rho \frac{D\psi}{Dt} - \rho\psi \text{ div} \vec{v} \quad (\text{via 2}) \end{aligned}$$

d'où : $\rho \frac{D\psi}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} \rho\psi + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} \rho\psi + \rho\psi \text{ div} \vec{v}$, soit en regroupant les deux derniers termes :

$$\boxed{\rho \frac{D\psi}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} \rho\psi + \text{div}(\rho\psi \vec{v})} \quad (3)$$

2- Pour toute fonction vectorielle massique locale $\vec{\psi}$, telle que $\rho\vec{\psi} = \vec{\Psi}$:

On a de la même façon :

$$\begin{aligned} \frac{D\rho\vec{\psi}}{Dt} &= \frac{\partial}{\partial t} \rho\vec{\psi} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \rho\vec{\psi} \\ &= \rho \frac{D\vec{\psi}}{Dt} + \vec{\psi} \frac{D\rho}{Dt} \\ &= \rho \frac{D\vec{\psi}}{Dt} - \rho\vec{\psi} \text{ div} \vec{v} \quad (\text{via 2}) \end{aligned}$$

d'où $\rho \frac{D\vec{\psi}}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} \rho\vec{\psi} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \rho\vec{\psi} + \rho\vec{\psi} \text{ div} \vec{v}$

On utilise alors l'identité : $\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i \psi_j) = \rho\vec{\psi} \text{ div} \vec{v} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \rho\vec{\psi}$, qui donne :

$$\boxed{\rho \frac{D\vec{\psi}}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} \rho\vec{\psi} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho v_i \psi_j)} \quad (4)$$

Chapitre 2

Propriétés Optiques et Radiatives des Milieux Matériels Complexes

"Toute chose doit être aussi simple que possible, mais pas plus."

Albert Einstein (1879 – 1955)



F. Léger - 1916
Le tout naît de formes simples

1- Introduction

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons défini comment aborder un problème de modélisation lorsque l'on considère l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et un milieu matériel complexe (couplage faible), ce qui représente un des objectifs principaux de ce travail. Nous avons également discuté ce que nous entendions par milieu complexe ; il peut s'agir soit d'une phase matérielle continue mais hétérogène, soit d'un milieu discontinu, particulière (milieu diffusant). Dans les deux cas, la complexité est accrue si le milieu est participant, c'est-à-dire qu'il échange de l'énergie entre les phases photonique et matérielle (émission, absorption). Les bases théoriques et méthodologiques pour le traitement des milieux continus homogènes ou hétérogènes (gestion des conditions aux interfaces) ont été précisées au chapitre premier et ne feront pas l'objet dans ce travail de développements supplémentaires, du moins sous une forme directe. Ces aspects vont néanmoins occuper une part importante de ce chapitre. En effet, s'il est clairement établi que la grande majorité des applications en procédés relève plutôt de l'étude des milieux particuliers, la complexité de ces derniers est telle que le problème doit être traité en deux étapes distinctes. La première étape, qui fera l'objet de ce chapitre, consiste à déterminer les propriétés radiatives des particules (milieu continu, homogène ou composite) et du milieu complexe, dont on se servira, dans une deuxième étape, pour modéliser le transfert de rayonnement et les échanges d'énergie éventuels entre phases. Si l'on se limite à l'étude de la diffusion élastique et indépendante, ce qui englobe la plupart des applications comme nous l'avons vu, les propriétés du milieu sont directement données par les propriétés radiatives des particules, dont la détermination précise est un prérequis pour espérer obtenir par la suite une description fidèle des phénomènes de transfert de rayonnement.

Ces propriétés radiatives dépendent essentiellement de la taille des particules (ou plus exactement du rapport de la taille à la longueur d'onde du rayonnement), ainsi que de leurs caractéristiques ou propriétés optiques (indice de réfraction complexe). Le lien entre les propriétés optiques et radiatives de la particule s'établit en calculant les champs à distance, puis à partir de là, le champ de vecteur de Poynting représentant l'énergie radiante diffusée par la particule. On doit résoudre, pour ce faire, les équations électromagnétiques de Maxwell, en considérant la particule (ou chaque partie de la particule composite) comme un milieu linéaire, isotrope et homogène. Ainsi, si l'on est capable de calculer *a priori* les propriétés optiques de la particule, on peut en déduire des relations générales à partir de la distribution spatiale, en coordonnées sphériques, des amplitudes et des phases des ondes incidentes et diffusées, conduisant aux définitions des propriétés radiatives qui nous intéressent : les sections efficaces d'extinction et la fonction de phase. Le calcul de ces grandeurs de base demeure cependant un problème particulier pour chaque cas pratique considéré, car elles sont liées d'une part à la forme et à l'orientation des particules, et d'autre part, à l'état de polarisation du rayonnement incident.

L'objectif de ce chapitre consistera, après avoir établi les définitions générales pour l'obtention des propriétés radiatives de particules quelconques, à faire le point sur les approches théoriques permettant de traiter des particules non sphériques de différentes géométries. On se limitera alors, en accord avec les applications envisagées pour des micro-organismes, à des particules présentant une symétrie de révolution axiale pour lesquelles les capacités de calcul actuelles ne permettent malheureusement pas de traiter la diversité de tailles caractérisant le monde microbien. Différentes approximations seront alors envisagées et discutées avant de choisir une approche privilégiée dont on montrera qu'elle permet toujours d'accéder aux propriétés recherchées dans le cadre de cette étude. Enfin, une dernière partie abordera le calcul prédictif et la validation des propriétés optiques de micro-organismes (notamment photosynthétiques), ce qui achève la résolution du problème du calcul des propriétés radiatives avec une précision garantissant une mise en œuvre optimale des méthodes de résolution de l'équation des transferts radiatifs en vue de l'obtention du champ d'irradiance dans des milieux complexes.

2- Propriétés Optiques et Radiatives des Particules

2.1- Équations Constitutives, Propriétés Optiques des Particules

2.1.1- Particule Homogène

Le lien entre les équations constitutives et les propriétés optiques d'un milieu diélectrique ou conducteur linéaire isotrope et homogène a été précisé au chapitre premier. Le but de ce bref paragraphe est donc de donner une définition des principaux coefficients et paramètres qui interviendront dans la modélisation du phénomène d'interaction onde – particule et d'en homogénéiser les notations au sein de ce chapitre. On insistera sur le fait que ces propriétés, considérées à tort comme des « constantes » optiques sont en fait éminemment variables avec la longueur d'onde (en particulier κ qui peut varier de plusieurs ordres de grandeur dans un domaine étroit de longueur d'onde), et sont donc des grandeurs spectrales. Par ailleurs, il est important de généraliser les relations au cas où les particules sont suspendues dans un milieu matériel quelconque et non uniquement dans le vide (formulation des conditions aux limites).

Pour un milieu non magnétique, l'indice de réfraction complexe (en respectant la convention choisie au chapitre premier c'est-à-dire en ne retenant que les termes en $e^{i\omega t}$) :

$$m_\lambda = n_\lambda - i\kappa_\lambda \quad (\text{eq. I.2.54})$$

peut être calculé à partir de la constante diélectrique complexe ou permittivité relative $\hat{\epsilon}_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r$ (eq. I.2.55) et des relations de passage (I.2.56 à I.2.61). Cependant, lorsque l'on traite des problèmes pour lesquels les particules peuvent être suspendues dans un milieu matériel d'indice de réfraction n_m différent de l'air, on sera souvent amené à préférer à l'équation (I.2.54) l'utilisation de l'indice de réfraction relatif défini simplement par (dans le cas d'un milieu environnant diélectrique) :

$$m_{r,\lambda} = \frac{m_\lambda}{m_{m,\lambda}} = \frac{n_\lambda}{n_m} - i \frac{\kappa_\lambda}{n_m} = n_{r,\lambda} - i\kappa_{r,\lambda} \quad (\text{II.2.1})$$

De même, la permittivité complexe $\hat{\epsilon}$ permet de définir le nombre d'onde \hat{k}_λ (dans ce chapitre, la lettre k est substituée à la lettre γ du chapitre précédent) d'une façon générale à partir de l'équation d'onde d'Helmholtz (I.4.24) qui doit vérifier :

$$\hat{k}_\lambda^2 = \mu \omega^2 \hat{\epsilon}_\lambda \quad (\text{II.2.2})$$

et qui conduit, en utilisant la définition de la pulsation $\omega = 2\pi c/\lambda$ à l'expression :

$$\hat{k}_\lambda = k' - ik'' = \frac{2\pi}{\lambda} - i \frac{2\pi \kappa_\lambda}{\lambda_0} \quad (\text{II.2.3})$$

Rappelons que la partie imaginaire du nombre d'onde traduit l'atténuation du rayonnement par absorption, ce qui amène à la définition du coefficient d'absorption du milieu :

$$a_\lambda = 2k''_\lambda = \frac{4\pi \kappa_\lambda}{\lambda_0} \quad (\text{eq. I.2.62})$$

A l'inverse, la partie réelle du nombre d'onde caractérisant le milieu environnant la particule, et pour lequel on devra prendre pour la longueur d'onde λ la valeur λ_0/n_m , est à l'origine de la définition du paramètre de

taille x qui apparaît dans toutes les solutions aux problèmes d'interaction onde - particule, à partir de la connaissance du rayon (ou d'une dimension caractéristique) a de la particule, et de la longueur d'onde incidente :

$$x = k_m' a = \frac{2\pi a n_m}{\lambda_0} \quad (\text{II.2.4})$$

Cette grandeur, associée au déphasage de l'onde dans la particule :

$$\rho_\lambda = 2x(n_{r,\lambda} - 1) \quad (\text{II.2.5})$$

permet de distinguer les différents domaines d'approximation de solutions qui seront envisagés dans ce chapitre. Remarquons qu'en toute rigueur, si la particule est conductrice, ρ peut être complexe et sera alors donné par $\hat{\rho} = 2x(m_r - 1)$, où la partie imaginaire représente l'atténuation de l'amplitude de l'onde dans la particule.

2.1.2- Particule Hétérogène ou Composite

Les propriétés optiques définies précédemment s'entendent pour un milieu (une particule) homogène. En réalité, on est le plus souvent confronté à des particules hétérogènes, quel qu'en soit le niveau de description choisi. C'est bien sûr notamment le cas pour des micro-organismes, constitués de très nombreux organites, avec des différences assez marquées entre procaryotes, eucaryotes et micro-organismes photosynthétiques.

Si la géométrie du problème reste simple, on peut alors envisager d'attaquer le problème de front ; c'est-à-dire de rechercher la solution rigoureuse aux équations de Maxwell, en traitant la particule comme un assemblage d'inclusions dans une matrice, à partir des propriétés de chaque milieu et en formulant rigoureusement les conditions aux interfaces. En réalité, on sait traiter rigoureusement très peu de cas puisque l'on trouve seulement dans la littérature le cas d'une inclusion sphérique centrée (Bohren et Huffman, 1983) ou non (Ngo *et al.*, 1996) dans une particule elle-même sphérique.

En pratique, on est donc amené à chercher une définition pour le calcul des propriétés optiques d'une particule pseudo-homogène, à partir des propriétés optiques élémentaires de chaque constituant, en espérant restituer le plus fidèlement possible la réalité liée aux hétérogénéités. Il existe alors dans la littérature de très nombreuses relations plus ou moins empiriques et de domaines d'application limités pour résoudre ce problème. L'approche la plus générale et la plus rigoureuse est probablement celle proposée par Bohren et Huffman (1983) qui développent une approche statistique pour le calcul de la constante diélectrique moyenne $\bar{\epsilon}_r$ de la particule, à partir de celle de la matrice $\epsilon_{r,m}$, et de celle d'une inclusion ϵ_r de forme et position quelconques, occupant une fraction volumique f . Le calcul est mené pour un seul type d'inclusion diélectrique, puis généralisé à N types d'inclusions différentes ; il a été vérifié que la relation obtenue peut malgré tout s'appliquer pour des constantes diélectriques complexes, c'est-à-dire pour des milieux conducteurs. La relation générale obtenue est alors la suivante :

$$\bar{\epsilon}_r = \frac{(1-f)\hat{\epsilon}_{r,m} + \sum_{j=1}^N f_j \beta_j \hat{\epsilon}_{r,j}}{1-f + \sum_{j=1}^N f_j \beta_j} \quad (\text{II.2.6})$$

dans laquelle $f = \sum f_j$, et β est un terme intégral qui dépend de la forme de l'inclusion (Bohren et Huffman, 1983). En se limitant à un seul type d'inclusions sphériques, on obtient $\beta = 3\hat{\epsilon}_{r,m}/(\hat{\epsilon}_r + 2\hat{\epsilon}_{r,m})$, ce qui conduit, reporté dans l'éq. (II.2.6) à la relation de Maxwell-Garnett :

$$\bar{\epsilon}_r = \hat{\epsilon}_{r,m} \left[1 + \frac{3f \left(\frac{\hat{\epsilon}_r - \hat{\epsilon}_{r,m}}{\hat{\epsilon}_r + 2\hat{\epsilon}_{r,m}} \right)}{1 - f \left(\frac{\hat{\epsilon}_r - \hat{\epsilon}_{r,m}}{\hat{\epsilon}_r + 2\hat{\epsilon}_{r,m}} \right)} \right] \quad (\text{II.2.7})$$

On remarquera que ces deux relations ne sont en rien symétriques, c'est-à-dire que le résultat du calcul sera différent suivant les constituants que l'on choisit comme matrice et comme inclusion. Il n'en est pas de même

pour la relation dite de Bruggeman, ou du milieu effectif (Bruggeman, 1935), qui bien qu'établie sur les mêmes bases apparaît totalement symétrique par une approche intégrale différente, et donne le résultat pour le même cas que précédemment, sous forme quadratique toutefois :

$$f \frac{\hat{\epsilon}_r - \bar{\hat{\epsilon}}_r}{\bar{\hat{\epsilon}}_r + 2\hat{\epsilon}_r} + (1-f) \frac{\hat{\epsilon}_{r,m} - \bar{\hat{\epsilon}}_r}{\bar{\hat{\epsilon}}_r + 2\hat{\epsilon}_{r,m}} = 0 \quad (\text{II.2.8})$$

Il est important de remarquer, à partir de la relation générale (II.2.6), que si les constantes diélectriques entre les constituants ne diffèrent pas trop, la constante de forme β reste proche de 1, ce qui peut conduire à une relation approchée très pratique pour des micro-organismes, indépendamment de la forme des inclusions et de façon symétrique :

$$\bar{\hat{\epsilon}}_r \equiv (1-f) \hat{\epsilon}_{r,m} + \sum_{j=1}^N f_j \hat{\epsilon}_{r,j} \quad (\text{II.2.9})$$

Ces relations sont toutefois à manier avec précaution, car leur établissement théorique repose sur l'hypothèse que la taille des inclusions est petite devant la longueur d'onde, ce qui n'est pas toujours vérifié pour des paramètres de taille élevés, tel que cela sera illustré plus loin pour le calcul d'efficacité d'extinction de sphères composites. Une autre relation empirique très utilisée (dans le domaine micro-onde notamment), et qui peut s'appliquer cette fois-ci indépendamment à la partie réelle ϵ'_r ou imaginaire ϵ''_r de la constante diélectrique, ne présente pas cette limitation :

$$\sqrt{\bar{\epsilon}_r} = f \sqrt{\epsilon_r} + (1-f) \sqrt{\epsilon_{r,m}} \quad (\text{II.2.10})$$

En résumé, on peut noter que les différentes approches proposées dans ce paragraphe conduisent à des résultats de propriétés optiques moyennes très proches pour les particules, si les constantes diélectriques des différentes inclusions diffèrent peu, ce qui est le cas pour des micro-organismes ; sinon, les écarts peuvent être très importants. Malgré tout, leur utilisation suppose que l'on connaisse à la fois les constantes diélectriques et les fractions volumiques respectives de chaque inclusion au sein de la particule. Il existe à ce propos très peu d'informations dans la littérature, excepté pour des micro-organismes procaryotes comme nous le verrons ultérieurement. Cependant, la comparaison du calcul des propriétés radiatives de sphères pseudo-homogènes avec des sphères composites montrera que pour des paramètres de taille élevés, ces relations peuvent donner de mauvais résultats. Il est alors conseillé de déterminer l'indice de réfraction (sa partie réelle au moins, puisqu'on verra plus loin que l'on a établi une méthode prédictive pour en calculer la partie imaginaire) expérimentalement par méthode inverse à l'aide d'une sphère d'intégration, à une longueur d'onde non absorbée dans ou proche du domaine étudié.

Enfin, concernant l'estimation directe de la partie imaginaire κ_λ de l'indice de réfraction d'un micro-organisme considéré comme une particule pseudo-homogène, une méthode basée uniquement sur la connaissance de la teneur en pigments sera proposée et validée au paragraphe 6 de ce même chapitre.

2.2- Interaction du Rayonnement avec une Particule – Propriétés Radiatives

Comme cela a déjà été abordé au chapitre précédent, le problème général de l'interaction d'une onde électromagnétique (de longueur d'onde λ , donc toutes les grandeurs qui suivent dépendent de la longueur d'onde même si l'indice λ a été omis pour plus de clarté) avec une particule peut se traiter de façon rigoureuse si l'on sait résoudre les équations de Maxwell pour en déduire l'expression des champs diffusés autour de la particule. Les quatre équations en question qui ont déjà été discutées (paragraphe 4.1.1) sont rappelées ici dans le formalisme complexe avec la convention de signe choisie dans cet ouvrage (pour un milieu linéaire, isotrope, homogène et non chargé) :

$$\text{div } \vec{E} = 0 \quad (\text{II.2.11})$$

$$\text{div } \vec{H} = 0 \quad (\text{II.2.12})$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = -\mu i \omega \vec{H} \quad (\text{II.2.13})$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} = \hat{\epsilon} i \omega \vec{E} \quad (\text{II.2.14})$$

étant entendu que les deux dernières équations se combinent pour traiter les problèmes de propagation pour donner les deux équations d'ondes vectorielles :

$$\boxed{\vec{\Delta} \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0} \quad (\text{II.2.15})$$

$$\boxed{\vec{\Delta} \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0} \quad (\text{II.2.16})$$

Le problème est donc de trouver les solutions aux équations (II.2.11-16) à l'intérieur et à l'extérieur de la particule, assorties de leurs conditions aux limites. Si le champ électromagnétique incident est arbitraire, à la restriction près qu'il puisse être décomposé en une superposition d'ondes planes monochromatiques (chapitre 1), on obtiendra la solution générale en superposant les solutions fondamentales pour le champ incident (indice *inc*) avec celles du champ diffusé (indice *sca*), qui ne sont pas indépendantes bien sûr du champ interne (indice *int*) à la particule. Cette approche est possible en raison de la linéarité des équations de Maxwell et des conditions aux limites, et justifie pleinement que l'on s'intéresse à la diffusion d'ondes planes monochromatiques. Comme une onde incidente arbitrairement polarisée peut s'exprimer comme la superposition de deux états orthogonaux de polarisation (respectivement notés // et \perp), on se limitera à la recherche des deux solutions correspondantes pour résoudre tout problème de diffusion d'onde électromagnétique et d'en déduire les propriétés radiatives de la particule et du milieu complexe.

2.2.1- Matrice d'Amplitude de Diffusion et Matrice de Mueller

2.2.1.1- Particules Quelconques

D'une façon très générale, les relations qui lient l'amplitude et l'état de polarisation d'une onde incidente sur une particule à l'onde diffusée dépendent de deux matrices qui jouent un rôle fondamental dans ce type de problèmes, et que nous nous proposons d'introduire ici. L'usage veut que l'on traite le cas du champ électrique \vec{E} , sachant que l'on peut aisément obtenir ensuite le champ magnétique \vec{H} par le produit vectoriel correspondant à l'équation de Maxwell (II.2.13).

Considérons une particule quelconque, illuminée par une onde plane harmonique incidente dont la direction de propagation définit l'axe z (figure II.1). Le repère cartésien est muni d'une base de vecteurs orthogonaux $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$. La direction diffusée \vec{e}_r et la direction incidente \vec{e}_z définissent le plan de diffusion qui est complètement déterminé par l'azimut Φ . Il est alors pratique d'écrire le champ électrique incident dans le plan xy comme la somme d'une composante parallèle et perpendiculaire au plan de diffusion $\vec{E}_{inc} = E_{//inc} \vec{e}_{//inc} + E_{\perp inc} \vec{e}_{\perp inc}$ où $\vec{e}_z, \vec{e}_{//inc}, \vec{e}_{\perp inc}$ forment une base orthogonale. De même on définit une base orthogonale de vecteurs $\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_\phi$ associée à un système de coordonnées sphériques (figure II.1).

Note II.1- Polarisation incidente : En électromagnétisme, il est d'usage de dénommer « onde transverse électrique (TE) » une onde dont la composante du champ électrique suivant la direction de propagation E_z est nulle. Dans ce cas, les composantes de \vec{E} sont dans le plan perpendiculaire xy . De même, on appelle « onde transverse magnétique (TM) » une onde dont la composante du champ magnétique dans la direction de propagation H_z est nulle, les composantes de \vec{H} étant alors dans le plan xy . La polarisation d'une onde incidente peut donc indifféremment s'exprimer à partir des notations // et \perp , ou à partir de TE et TM. On montre les correspondances suivantes :

$$E_{//} = H_{\perp} = TM \quad \text{et} \quad E_{\perp} = H_{//} = TE$$

Cette distinction perd son sens dans deux cas ; celui d'une particule sphérique, ou celui d'une particule avec un axe de révolution et incidence parallèle à cet axe, car on a alors une onde TEM.

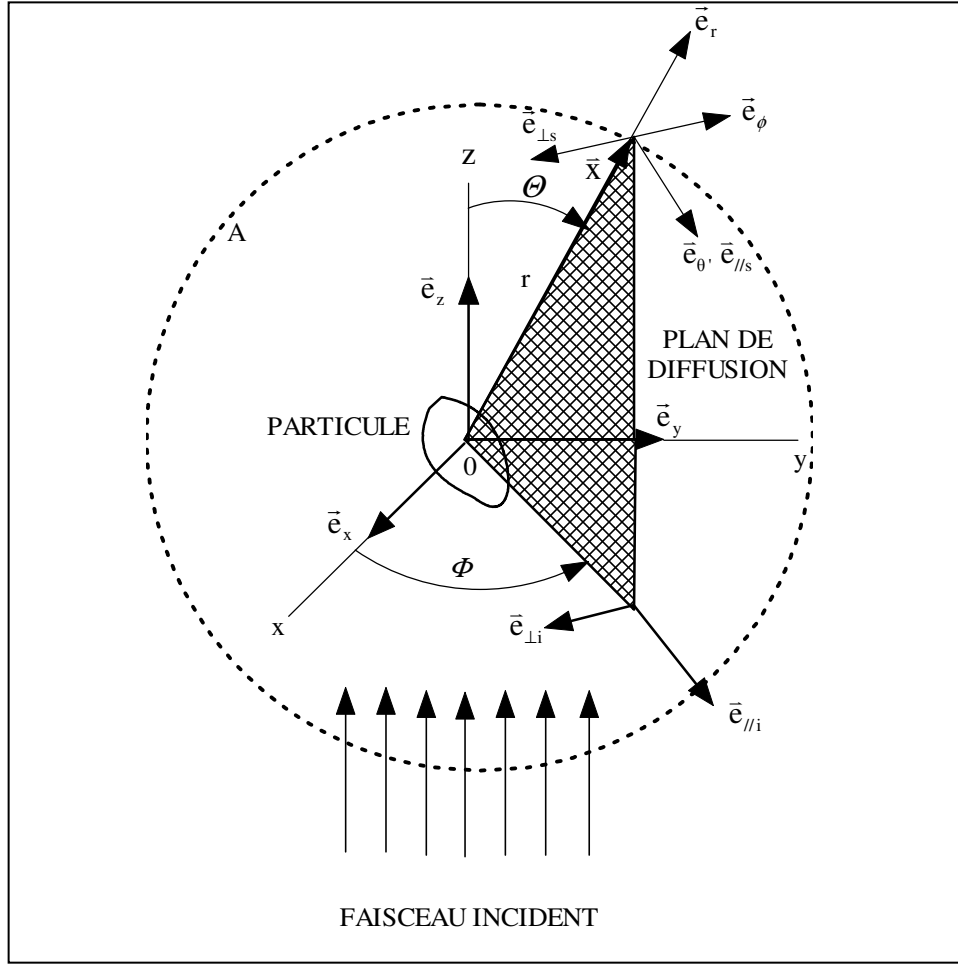


Figure II.1 : Représentation des différents repères associés au problème de l'interaction entre un rayonnement et une particule quelconque. Les angles polaire Θ et azimutal Φ définissent le plan de diffusion. La sphère imaginaire de rayon r et de surface A permet de réaliser le bilan d'énergie radiante sur la particule et d'accéder ainsi aux définitions des sections efficaces.

On montre alors (Bohren et Huffman, 1983) que, suffisamment loin de la particule, l'amplitude du champ diffusé est une fonction linéaire de l'amplitude du champ incident, et s'écrit généralement sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} E_{//sca} \\ E_{\perp sca} \end{bmatrix} = \frac{\exp[ik(z-r)]}{ikr} \begin{bmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{//inc} \\ E_{\perp inc} \end{bmatrix} \quad (\text{II.2.17})$$

où les termes complexes S_j de la matrice d'amplitude de diffusion \mathbf{S} dépendent généralement de l'angle de diffusion Θ , et de l'angle azimutal Φ et sont appelés fonctions d'amplitude.

Comme cela a été précisé plus haut, la connaissance des champs diffusés (à partir des expressions des S_j) permet d'accéder à toutes les propriétés souhaitées ; ils permettent notamment de caractériser la polarisation du rayonnement à partir du calcul des paramètres de Stokes I, Q, U, V , donnés par (en omettant la multiplication par $k/2\omega\mu$) :

$$\begin{aligned}
 I_{sca} &= E_{//sca} E_{//sca}^* + E_{\perp sca} E_{\perp sca}^* \\
 Q_{sca} &= E_{//sca} E_{//sca}^* - E_{\perp sca} E_{\perp sca}^* \\
 U_{sca} &= E_{//sca} E_{\perp sca}^* + E_{\perp sca} E_{//sca}^* \\
 V_{sca} &= E_{//sca} E_{\perp sca}^* - E_{\perp sca} E_{//sca}^*
 \end{aligned} \quad (\text{II.2.18})$$

On peut alors relier les paramètres de Stokes incidents et diffusés sous forme matricielle par :

$$\begin{bmatrix} I_{sca} \\ Q_{sca} \\ U_{sca} \\ V_{sca} \end{bmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & F_{14} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & F_{34} \\ F_{41} & F_{42} & F_{43} & F_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{inc} \\ Q_{inc} \\ U_{inc} \\ V_{inc} \end{bmatrix} \quad (\text{II.2.19})$$

où la matrice \mathbf{F} est appelée matrice de Mueller. On montre (Bohren et Huffman, 1983) que seulement 7 éléments sur les 16 que comporte cette matrice sont indépendants ; de plus on est capable de calculer les 16 termes de la matrice à partir de la connaissance des grandeurs complexes S_i de la matrice d'amplitude de diffusion (Bohren et Huffman, 1983).

La signification physique et l'intérêt des paramètres de Stokes sont discutés dans les ouvrages de Van de Hulst (1981) et de Bohren et Huffman (1983). En particulier, le premier paramètre de Stokes concernant l'intensité diffusée I_{sca} permet d'écrire à partir de (II.2.19) :

$$\begin{aligned}
 I_{sca} &= \frac{I_{inc} F_{1j}}{k^2 r^2} \\
 F_{1j} &= F_{11} + F_{12} \frac{Q_{inc}}{I_{inc}} + F_{13} \frac{U_{inc}}{I_{inc}} + F_{14} \frac{V_{inc}}{I_{inc}}
 \end{aligned}$$

qui spécifie la manière dont F_{1j} dépend de l'état de polarisation du rayonnement incident. Pour nos applications et dans le cas qui nous intéresse particulièrement où l'on considère que le rayonnement incident d'intensité I_{inc} n'est pas polarisé, on a $Q_{inc} = U_{inc} = V_{inc} = 0$, et l'on obtient donc pour les paramètres de Stokes du rayonnement diffusé :

$$\frac{I_{sca}}{I_{inc}} = \frac{F_{11}}{(kr)^2}, \quad \frac{Q_{sca}}{I_{inc}} = \frac{F_{21}}{(kr)^2}, \quad \frac{U_{sca}}{I_{inc}} = \frac{F_{31}}{(kr)^2}, \quad \frac{V_{sca}}{I_{inc}} = \frac{F_{41}}{(kr)^2} \quad (\text{II.2.20})$$

Ainsi, le terme F_{11} spécifiant la distribution angulaire du rayonnement diffusé, qui se trouve en général partiellement polarisé avec un degré de polarisation donné par $\sqrt{(F_{21}^2 + F_{31}^2 + F_{41}^2)}/F_{11}$, permet de calculer la fonction de phase ou diagramme de diffusion.

Notons pour terminer que l'on peut aussi définir une matrice de phase qui relie les intensités diffusées aux intensités incidentes, mais qui est peu utilisée car on ne sait pas en général mesurer les phases expérimentalement, alors qu'il est beaucoup plus facile de mesurer des grandeurs qui conduisent au calcul des termes de la matrice d'amplitude \mathbf{S} . D'ailleurs, la connaissance de cette matrice qui dépend principalement des directions incidentes et diffusées du rayonnement, de la taille, la morphologie et la composition de la particule, ainsi que de son orientation dans le référentiel choisi, est véritablement à la base de tout problème d'interaction rayonnement – particule, car on peut en déduire toutes les propriétés caractérisant le rayonnement dans et autour de la particule. Elle permet notamment d'accéder aux informations angulaires comme la fonction de phase (premier terme de la matrice de Mueller) ; de même, via le calcul des champs diffusés, elle permet d'obtenir le vecteur de Poynting qui est à la base des bilans d'énergie sur la particule conduisant aux définitions et au calcul des sections efficaces telles qu'elles seront abordées dans le prochain paragraphe.

2.2.1.2- Particules Présentant une Symétrie de Révolution

Un cas pratique qui revêt une importance considérable pour les applications envisagées dans cette étude est le cas de particules présentant une symétrie de révolution autour d'un axe privilégié orienté au hasard. En effet, on peut considérer que la plupart des micro-organismes d'intérêt, bien que présentant des morphologies très différentes, rentrent dans cette catégorie, qui englobe un nombre important de formes modèle. On citera notamment (Mishchenko et Travis, 1998) le cas des sphéroïdes et des cylindres allongés ou aplatis ou des

particules de Tchebychev (sphères déformées) qui seront étudiés plus loin, tout aussi bien que les paraboloïdes de révolution, les bicônes (Greenberg, 1960) ou les disques qui ne seront pas abordés dans ce travail.

On peut alors faire apparaître des symétries et des simplifications dans les matrices que nous avons précédemment définies. D'autre part, l'orientation au hasard des particules rend le problème indépendant de l'angle azimutal Φ . On obtient alors la matrice de Mueller à six paramètres suivante dans le cas d'un rayonnement incident arbitrairement polarisé (Θ est l'angle entre la direction incidente et diffusée) :

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_{11}(\Theta) & F_{12}(\Theta) & 0 & 0 \\ F_{12}(\Theta) & F_{22}(\Theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_{33}(\Theta) & F_{34}(\Theta) \\ 0 & 0 & -F_{34}(\Theta) & F_{44}(\Theta) \end{bmatrix} \quad (\text{II.2.21})$$

avec les relations de symétrie :

$$\begin{aligned} F_{12}(0) &= F_{12}(\pi) = F_{34}(0) = F_{34}(\pi) = 0 \\ F_{22}(0) &= F_{33}(0) \\ F_{22}(\pi) &= -F_{33}(\pi) \\ F_{11}(\pi) - F_{22}(\pi) &= F_{44}(\pi) - F_{33}(\pi) \\ F_{11}(0) - F_{22}(0) &= F_{33}(0) - F_{44}(0) \end{aligned} \quad (\text{II.2.22})$$

et les relations avec les fonctions d'amplitude :

$$\begin{aligned} F_{11} &= \frac{1}{2}(|S_1|^2 + |S_2|^2 + |S_3|^2 + |S_4|^2) \\ F_{12} &= \frac{1}{2}(|S_2|^2 - |S_1|^2 + |S_4|^2 - |S_3|^2) \\ F_{22} &= \frac{1}{2}(|S_2|^2 + |S_1|^2 - |S_4|^2 - |S_3|^2) \\ F_{33} &= \text{Re}\{S_1 S_2^* + S_3 S_4^*\} \\ F_{34} &= \text{Im}\{S_2 S_1^* + S_4 S_3^*\} \\ F_{44} &= \text{Re}\{S_1 S_2^* - S_3 S_4^*\} \end{aligned} \quad (\text{II.2.23})$$

D'autre part, on remarquera que si l'on a un rayonnement incident polarisé perpendiculairement ou parallèlement au plan d'incidence, le rayonnement diffusé doit avoir une composante parallèle ou perpendiculaire à ce même plan, ce qui impose $S_3 = S_4 = 0$. Ceci est également vrai dans le cas d'une incidence non polarisée (lumière naturelle), puisque comme cela a déjà été mentionné, il s'agit d'un « mélange » des deux cas précédents. On obtient alors les relations $F_{11} = F_{22}$ et $F_{33} = F_{44}$, ce qui conduit à une matrice de Mueller avec seulement quatre paramètres :

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_{11}(\Theta) & F_{12}(\Theta) & 0 & 0 \\ F_{12}(\Theta) & F_{11}(\Theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_{33}(\Theta) & F_{34}(\Theta) \\ 0 & 0 & -F_{34}(\Theta) & F_{33}(\Theta) \end{bmatrix} \quad (\text{II.2.24})$$

avec les relations de passage :

$$\begin{aligned}
 F_{11} &= \frac{1}{2}(|S_1|^2 + |S_2|^2) \\
 F_{12} &= \frac{1}{2}(|S_2|^2 - |S_1|^2) \\
 F_{33} &= \text{Re}\{S_1 S_2^*\} = \frac{1}{2}(S_2^* S_1 + S_2 S_1^*) \\
 F_{34} &= \text{Im}\{S_2 S_1^*\} = \frac{i}{2}(S_1 S_2^* - S_2 S_1^*)
 \end{aligned} \quad (\text{II.2.25})$$

soit, pour les paramètres de Stokes du rayonnement diffusé :

$$\frac{I_{sca}}{I_{inc}} = \frac{F_{11}}{(kr)^2}, \quad \frac{Q_{sca}}{I_{inc}} = \frac{F_{12}}{(kr)^2}, \quad U_{sca} = V_{sca} = 0$$

En conclusion, on aura compris que si l'on se limite à des particules avec symétrie de révolution distribuées au hasard, on n'a besoin de connaître que deux grandeurs complexes de Θ qui sont les fonctions d'amplitude $S_1(\Theta)$ et $S_2(\Theta)$, définissant l'amplitude et la phase de l'onde scalaire diffusée, et à partir desquelles on peut avoir accès à toutes les propriétés radiatives souhaitées. La résolution des équations de Maxwell sur la particule pour obtenir ces deux grandeurs peut s'envisager par deux méthodes sur lesquelles nous reviendrons bien évidemment par la suite. La première approche, historique, consiste à utiliser une méthode de séparation de variables (Lorenz-Mie), qui comme chacun sait, ne fonctionne que si l'on connaît la solution recherchée ! La deuxième, beaucoup plus récente, est une méthode intégrale qui nécessite de calculer une matrice de transition (T-matrice).

2.2.2- Propriétés Radiatives d'une Particule, Conservation de l'Énergie

2.2.2.1- Sections Efficaces et Efficacités

Les principales propriétés radiatives d'une particule découlent du bilan d'énergie radiante qui, tel que cela a été précisé au chapitre premier, est caractérisée par le vecteur de Poynting $\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$. Le bilan d'énergie sur la particule peut s'effectuer en construisant autour de la particule une sphère imaginaire de rayon r (figure II.1) et de surface A . En supposant que l'énergie incidente est apportée sous la forme d'une onde plane harmonique, dans un milieu non absorbant, on obtient la vitesse nette à laquelle l'énergie électromagnétique traverse la surface A en formant l'intégrale :

$$W_{ABS} = - \int_A \vec{S} \cdot \vec{e}_r dA$$

Si W_{ABS} est positive, l'énergie est absorbée par la sphère (le contraire est possible mais exclu de notre propos), et comme le milieu n'absorbe pas, W_{ABS} est donc la vitesse à laquelle l'énergie est absorbée par la particule. Le bilan d'énergie s'écrit alors comme la somme de trois termes :

$$W_{ABS} = W_{INC} - W_{SCA} + W_{EXT}$$

où

$$W_{INC} = - \int_A \vec{S}_{INC} \cdot \vec{e}_r dA \text{ représente l'énergie incidente,}$$

$$W_{SCA} = - \int_A \vec{S}_{SCA} \cdot \vec{e}_r dA \text{ représente l'énergie diffusée à travers } A,$$

$$W_{EXT} = - \int_A \vec{S}_{EXT} \cdot \vec{e}_r dA \text{ représente un terme d'interaction entre l'énergie incidente et diffusée.}$$

Comme le terme W_{INC} disparaît identiquement pour un milieu non absorbant, on obtient la relation générale suivante pour la bilan d'énergie sur la particule :

$$W_{EXT} = W_{ABS} + W_{SCA} \quad (\text{II.2.26})$$

Le terme d'extinction W_{EXT} peut en premier lieu être évalué à partir des champs diffusés lorsque le rayon r tend vers l'infini. Le détail de ce calcul, dans lequel les champs apparaissent liés aux fonctions d'amplitude par les relations (II.2.17 et 13) est extrêmement fastidieux (Bohren et Huffman, 1983), et ne sera pas rappelé ici. On se limitera à donner par la suite les relations d'intérêt dans le cas de particules avec symétrie de révolution distribuées au hasard. Le résultat, ramené à l'intensité incidente fait apparaître une surface appelée section efficace d'extinction définie par :

Onde TE (incidence perpendiculaire) :

$$C_{EXT\perp} = \frac{W_{EXT}}{I_{inc}} = \frac{4\pi}{k^2} \operatorname{Re}\{S_1(\Theta=0)\}$$

Onde TM (incidence parallèle) :

$$C_{EXT\parallel} = \frac{W_{EXT}}{I_{inc}} = \frac{4\pi}{k^2} \operatorname{Re}\{S_2(\Theta=0)\}$$

soit pour un rayonnement incident non polarisé :

$$C_{EXT} = \frac{1}{2}(C_{EXT\perp} + C_{EXT\parallel}) \quad (\text{II.2.27})$$

Cette relation se simplifie encore dans le cas d'une sphère en tenant compte du fait que dans la direction incidente $\Theta = 0$, pour des raisons de continuité, il y a superposition de l'onde plane incidente et de l'onde sphérique diffusée, dont la phase et l'amplitude sont alors caractérisées par la fonction d'amplitude :

$$S_1(\Theta=0) = S_2(\Theta=0) = S(0)$$

Par analogie avec l'éq. (II.2.27), on définit les sections efficaces d'absorption et de diffusion à partir de :

$$C_{ABS} = \frac{W_{ABS}}{I_{inc}}, \quad C_{SCA} = \frac{W_{SCA}}{I_{inc}}$$

et pour vérifier le bilan d'énergie, on a obligatoirement :

$$C_{EXT} = C_{ABS} + C_{SCA} \quad (\text{II.2.28})$$

Cette relation permet de calculer la section efficace d'absorption C_{ABS} par différence, à condition d'avoir préalablement estimé C_{SCA} . Or, la section efficace de diffusion qui correspond à la totalité du rayonnement diffusé dans toutes les directions d'un angle solide Ω , s'obtient donc facilement à partir du premier paramètre de Stokes I_{sca} (éq. II.2.20) pour le rayonnement diffusé par intégration :

$$C_{SCA} = \iint_{4\pi} \frac{I_{sca}}{I_{inc}} r^2 d\Omega = \frac{1}{k^2} \iint_{4\pi} F_{1j}(\Theta, \Phi) d\Omega = \frac{1}{k^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi F_{1j}(\Theta, \Phi) \sin \Theta d\Theta d\Phi \quad (\text{II.2.29})$$

Pour des particules orientées au hasard, et en lumière non polarisée, $F_{1j} = F_{11}$, premier terme de la matrice de Mueller qui est donné à partir des fonctions d'amplitude par l'éq. (II.2.25) et ne dépend pas de l'azimut Φ dans ce cas, simplifiant l'intégration précédente en :

$$C_{SCA} = \frac{2\pi}{k^2} \int_0^\pi F_{11}(\Theta) \sin \Theta d\Theta \quad (\text{II.2.30})$$

On montre comme précédemment que cette intégrale se calcule pratiquement à partir des deux cas pour l'onde incidente :

$$C_{SCA} = \frac{1}{2}(C_{SCA\perp} + C_{SCA\parallel}) \quad (\text{II.2.31})$$

correspondant à :

Onde TE (incidence perpendiculaire) :

$$C_{SCA\perp} = \frac{2\pi}{k^2} \int_0^\pi |S_1(\Theta)|^2 \sin \Theta d\Theta$$

Onde TM (incidence parallèle) :

$$C_{SCA\parallel} = \frac{2\pi}{k^2} \int_0^\pi |S_2(\Theta)|^2 \sin \Theta d\Theta$$

Les sections efficaces qui viennent d'être définies jouent un rôle considérable dans la modélisation des milieux complexes diffusants et participants, car elles permettent de calculer les coefficients d'absorption et de diffusion du milieu qui représentent deux des trois propriétés radiatives fondamentales qu'il est nécessaire de connaître pour traiter un problème de transfert radiatif tel qu'il sera abordé au chapitre 3. Il est important de retenir de ce paragraphe que la section d'extinction C_{EXT} s'obtient simplement à partir de la valeur unique de la fonction d'amplitude dans la direction incidente du rayonnement $S(0)$, et que la section efficace de diffusion C_{SCA} est une grandeur intégrale sur un angle solide Ω . La section efficace d'absorption C_{ABS} quant à elle s'obtient par différence du bilan d'énergie et ne dépend absolument pas de l'angle de diffusion ou de l'azimut, mais uniquement des propriétés optiques de la particule.

Les sections efficaces étant des surfaces, elles dépendent bien évidemment des dimensions caractéristiques de la particule. Si l'on désire comparer entre elles des grandeurs d'absorption ou de diffusion qui ne dépendent pas de la taille des particules considérées, on peut définir des efficacités Q en divisant les sections efficaces par la plus grande section géométrique G projetée sur un plan perpendiculaire au faisceau incident ($G = \pi a^2$ pour une sphère de rayon a par exemple). Ainsi les efficacités d'extinction, de diffusion et d'absorption sont respectivement définies par :

$$Q_{EXT} = \frac{C_{EXT}}{G}, \quad Q_{SCA} = \frac{C_{SCA}}{G}, \quad Q_{ABS} = \frac{C_{ABS}}{G} \quad (\text{II.2.32})$$

La valeur de l'efficacité d'extinction Q_{EXT} oscille en fonction du paramètre de taille x entre 0 et une valeur maximale qui dépend des propriétés optiques de la particule, alors que l'efficacité d'absorption Q_{ABS} est comprise entre 0 et 1. Dans tous les cas, la limite pour des particules très grandes devant la longueur d'onde du rayonnement incident est donnée par :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} Q_{EXT} = 2, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} Q_{ABS} = 1 - Q_{ref} \cong 1 \quad (\text{II.2.33})$$

2.2.2.2- Fonction de Phase et Paramètre d'Asymétrie

Nous avons déjà mentionné au paragraphe 2.2.1 que le premier terme de la matrice de Mueller F_{11} caractérisait la distribution angulaire du rayonnement diffusé par la particule. De façon à s'affranchir une nouvelle fois des caractéristiques géométriques d'une particule quelconque, il est nécessaire de normaliser chaque terme de la matrice, et en particulier, on définit la fonction de phase ou diagramme de diffusion p de la particule qui relie une direction incidente (θ, ϕ) à une direction diffusée (θ', ϕ') à partir de la relation (et en utilisant les équations. II.2.29-30) :

$$p(\Theta, \Phi) = p(\theta, \phi, \theta', \phi') = \frac{F_{11}(\Theta, \Phi)}{\iint_{4\pi} F_{11}(\Theta, \Phi) d\Omega} = \frac{F_{11}(\Theta, \Phi)}{k^2 C_{SCA}} \quad (\text{II.2.34})$$

où il apparaît clairement que la relation précédente définit la normalisation de la fonction de phase sur l'angle solide Ω telle que :

$$\iint_{4\pi} p(\Theta, \Phi) d\Omega = 1 \quad (\text{II.2.35})$$

Cette grandeur représente la troisième et dernière propriété radiative d'importance puisqu'elle caractérise la façon dont le rayonnement est diffusé par une particule suivant chaque direction de l'angle solide Ω . Ainsi, la fonction de phase intervient directement dans l'intégrale de collision de l'équation des transferts radiatifs (chap. I, éq. I.4.35) qui sera développée au chapitre suivant, et il n'est pas possible de résoudre correctement un problème de transfert de rayonnement sans une excellente estimation de cette fonction. Dans la plupart des applications de transfert radiatif, cette fonction est développée sous forme d'une série de polynômes

de Legendre (Kumar et Felske, 1986), dont le nombre de termes N dépend de l'anisotropie de la fonction de phase :

$$p(\Theta, \Phi) \equiv \frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^{\infty} (2 - \delta_{0m}) \alpha_n^m P_n^m(\cos \Theta) \cos(m\Phi), \quad \alpha_0 = 1 \quad (\text{II.2.36})$$

Dans le cas particulier de micro-organismes, la fonction de phase est très allongée dans le sens de la direction incidente et le nombre de terme à calculer (donc de coefficients α_n à identifier) peut être considérable. Nous verrons au chapitre suivant que cette méthode, qui donne des résultats non satisfaisants, sera abandonnée pour une approche plus rigoureuse.

Le degré d'anisotropie de la fonction de phase peut justement être estimé à partir d'une grandeur intégrale dérivée, le paramètre d'asymétrie g qui permet de caractériser plus globalement la façon dont une particule diffuse le rayonnement incident. Il est simplement défini par le premier moment de la fonction de phase :

$$g = \langle \cos \theta \rangle = \iint_{4\pi} p \cos \theta \, d\Omega \quad (\text{II.2.37})$$

Le facteur d'asymétrie g vaut 0 si le rayonnement diffusé est isotrope ou si la fonction de phase est symétrique par rapport à $\theta = \pi/2$ (diffusion de Rayleigh) ; il est négatif (limite -1) si le rayonnement est majoritairement diffusé vers l'arrière, et il est positif (limite 1) si le rayonnement est majoritairement diffusé vers l'avant. Ce dernier cas correspond aux micro-organismes pour lesquels g est souvent compris entre 0.8 et 1.

Note II.2- Normalisation de la fonction de phase : Une attention toute particulière devra être portée à la façon de normaliser la fonction de phase $p(\Theta, \Phi)$ (éq. II.2.35). En effet, dans le domaine des transferts radiatifs ou du transport de particules, la normalisation s'effectue suivant :

$$\frac{1}{4\pi} \iint_{4\pi} p(\Theta, \Phi) \, d\Omega = 1$$

de façon à être en accord avec la définition de la fonction source (intégrale de collision) qui intervient dans les équations de type Boltzmann (voir éq. I.4.34 du chap. I). Dans ce cas, chaque terme de la matrice de Mueller doit être multiplié par un facteur 4π , redéfinissant alors l'équation (II.2.19).

2.2.3- Particules Orientées au Hasard

Dans les paragraphes précédents, nous avons insisté sur le fait que la matrice de Mueller et les relations avec les fonctions d'amplitude se simplifient si l'on s'intéresse au cas de particules avec une symétrie de révolution et orientées au hasard. Cependant, toutes les relations ont été données sous forme générale, en fonction d'angles Θ et Φ entre une direction incidente (θ, ϕ) et une direction diffusée (θ', ϕ') . En pratique, excepté pour le cas d'une sphère, les fonctions d'amplitudes $S(\Theta, \Phi) = S[\Theta(\theta, \theta', \phi, \phi')]$ qui définissent toutes les grandeurs physiques dépendront de l'angle d'incidence du rayonnement (θ, ϕ) .

De façon à calculer les propriétés radiatives de particules orientées au hasard, il est donc nécessaire de moyenner les propriétés obtenues sur un angle solide Ω (toutes les directions incidentes). Comme il a déjà été souligné que les propriétés de particules avec un axe de révolution ne dépendent pas de l'angle azimutal ϕ , il ne reste dans la définition des propriétés moyennes qu'à effectuer des intégrales du type $\int f(\theta) \sin \theta \, d\theta$ où θ est l'angle défini à partir de l'axe de symétrie de révolution dans un repère associé à la particule (figure II.2). Formellement, ces intégrales doivent être effectuées dans tous les termes de la matrice de Mueller ou d'amplitude de diffusion avant de calculer les propriétés radiatives, cependant pour des raisons pratiques, on préférera permuter l'ordre d'intégration (ce qui est mathématiquement possible) et moyenner les grandeurs obtenues de la façon suivante :

$$(\overline{C}, \overline{Q}, \overline{P}) = \frac{1}{2} \int_0^\pi (C(\theta), Q(\theta), P(\theta)) \sin \theta \, d\theta \quad (\text{II.2.38})$$

Excepté dans le cas des cylindres finis, cette intégrale se simplifie et il suffira de sommer de 0 à $\pi/2$.

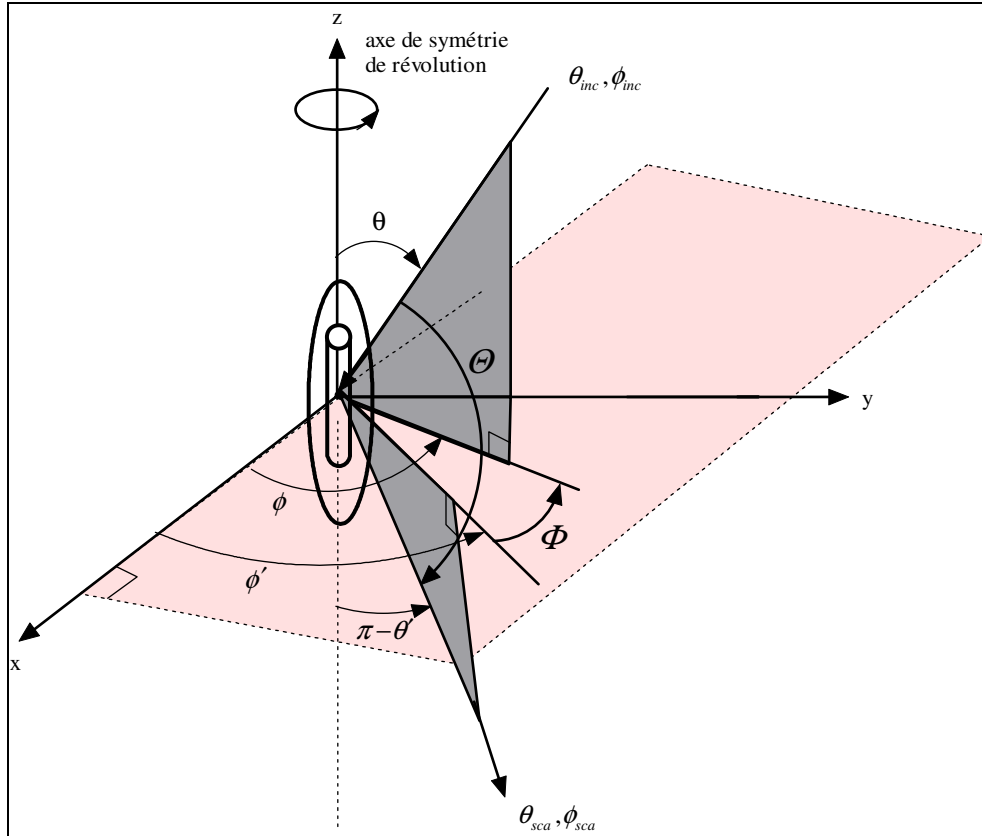


Figure II.2 : Définitions des principales grandeurs angulaires pour des particules non sphériques, présentant une symétrie de révolution axiale. On a en particulier représenté l'angle d'incidence θ et l'angle azimutal ϕ qui définissent l'angle solide Ω sur lequel il est nécessaire de moyenner les termes des matrices d'amplitude ou de Mueller pour obtenir les propriétés radiatives de particules distribuées au hasard.

2.3- Propriétés Radiatives des Milieux Réels

2.3.1- Ensemble de Particules en Diffusion Indépendante

On considère qu'un milieu particulaire diffuse le rayonnement de façon indépendante si les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que les propriétés de diffusion d'une particule ne soient pas affectées par ses voisines. Ce problème a déjà été abordé au chapitre précédent, et à partir des résultats de Tien et Drolen (1987), la figure I.2 montre que les applications classiques de procédé (notamment les photobioréacteurs) rentrent dans le cadre de cette hypothèse.

2.3.1.1- Particules Monodispersées

Dans le cas d'un milieu complexe constitué de nombreuses particules en diffusion indépendante, on montre que, pour des raisons diverses (Van de Hulst, 1981), les principales grandeurs décrites au paragraphe 2.2 pour une particule se généralisent à un ensemble de particules. Ainsi, si l'on a N particules (qui peuvent même avoir chacune des propriétés différentes), on obtient les propriétés du nuage complet de particules par simple sommation. En particulier, pour les grandeurs qui nous intéressent :

$$(\mathbf{F}, C_{EXT}, C_{SCA}, C_{ABS}) = \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i, C_{i,EXT}, C_{i,SCA}, C_{i,ABS})$$

Si de plus toutes les particules sont considérées comme identiques (en tout cas pour leur forme et leurs propriétés optiques moyennes ; le cas d'une distribution de tailles étant abordé au paragraphe suivant), les relations précédentes se simplifient, et on obtient alors les coefficients linéiques d'extinction, de diffusion et d'absorption à partir de la densité volumique de particules N_p pour le milieu par :

$$(e, s, a) = N_p (C_{EXT}, C_{SCA}, C_{ABS}) \quad (\text{II.2.39})$$

qui rappelons le sont rigoureusement des grandeurs spectrales même si l'indice λ a ici été omis pour raison de simplification. Il est bien évident alors, que du fait de sa normalisation, la fonction de phase est indépendante du nombre de particules dans le milieu ; ainsi, la fonction de phase d'un ensemble de particules identiques est la fonction de phase d'une particule.

2.3.1.2- Particules Polydispersées

Dans la plupart des applications réelles, même si les particules ont des formes et des propriétés optiques identiques, elles ne sont généralement pas de la même taille. La prise en compte de la distribution de tailles est un problème relativement simple *a priori*, une fois que l'on a correctement caractérisé la distribution expérimentalement. Il existe alors dans la littérature un très grand nombre de types de distributions dont les paramètres peuvent être aisément identifiés. On pourra à ce titre tirer partie de l'ouvrage de Van de Hulst (1981) ou des articles de Hansen et Travis (1974) et Mishchenko et Travis (1998) parmi les plus courants dans le domaine du rayonnement. Les propriétés radiatives du milieu sont alors calculées à partir des distributions $n(r)$ par des intégrales du type :

$$(C, Q, p) = \int_0^\infty (C(r), Q(r), p(r)) n(r) dr \equiv \int_{r_1}^{r_2} (C(r), Q(r), p(r)) n(r) dr \quad (\text{II.2.40})$$

vérifiant :

$$\int_0^\infty n(r) dr = 1$$

Concernant ce travail, tous les micro-organismes étudiés se sont trouvés distribués suivant une loi normale ou log-normale ; nous avons donc travaillé avec les relations suivantes :

$$n(r) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r - \bar{r}}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (\text{II.2.41})$$

$$n(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} r \ln(\sigma)} \exp \left[-\frac{(\ln r - \ln \bar{r})^2}{2 \ln^2 \sigma} \right] \quad (\text{II.2.42})$$

Dans les distributions, r représente la valeur du rayon des sphères équivalentes (en surface ou en volume) aux particules de forme quelconque. Il est parfois très pratique de travailler avec une grandeur équivalente qui évite le calcul des distributions ; dans le cadre des propriétés radiatives, on définit alors un rayon effectif r_{eff} à partir de :

$$r_{eff} = \frac{\int_{r_1}^{r_2} r \pi r^2 n(r) dr}{\int_{r_1}^{r_2} \pi r^2 n(r) dr} \cong \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^N d_p^3}{\sum_{i=1}^N d_p^2} = r_{32} \quad (\text{II.2.43})$$

dont la valeur discrète approchée est connue en procédique sous le nom de rayon de Sauter. On montre que pour une distribution log-normale, le calcul des intégrales (II.2.43) est rigoureux et conduit à :

$$r_{eff} = \bar{r} \exp \left[\frac{5}{2} \ln^2 \sigma \right] \quad (\text{II.2.44})$$

En réalité, comme cela a déjà été mentionné plus haut, les problèmes d'interaction onde – particule sont liés au paramètre de taille x (éq. II.2.4), plutôt qu'au rayon $r = a$. Il est alors important pour pouvoir les calculer, d'avoir les relations qui donnent les propriétés radiatives moyennes à partir de $n(x)$. Le calcul est direct et l'on obtient les relations pratiques suivantes :

$$x_{eff} = \frac{\int_{x_1}^{x_2} x^3 n(x) dx}{\int_{x_1}^{x_2} x^2 n(x) dx} \quad (\text{II.2.45})$$

$$G = \frac{\pi}{k_m^3} \int_{x_1}^{x_2} x^2 n(x) dx \quad (\text{II.2.46})$$

$$C = \frac{\pi}{k_m^3} \int_{x_1}^{x_2} x^2 Q(x) n(x) dx \quad (\text{II.2.47})$$

$$Q = \frac{\int_{x_1}^{x_2} x^2 Q(x) n(x) dx}{\int_{x_1}^{x_2} x^2 n(x) dx} \quad (\text{II.2.48})$$

$$p(\Theta) = \frac{\int_{x_1}^{x_2} p(\Theta, x) n(x) dx}{\pi \int_{x_1}^{x_2} x^2 Q_{SCA}(x) n(x) dx} \quad (\text{II.2.49})$$

qui ont été utilisées dans tous les programmes de calcul (rigoureux ou approché) des propriétés radiatives de particules polydispersées qui seront discutés dans ce chapitre.

En conclusion, il est important de noter que si la prise en compte d'une distribution de tailles ne présente pas de difficulté majeure, il s'agit malgré tout de réaliser une intégration sur les grandeurs finales qui peuvent demander des temps calcul non négligeable en monodispersé. Le temps calcul des propriétés radiatives de particules polydispersées peut ainsi devenir considérable, notamment pour les particules de grande taille et asphériques. Ainsi, dans la suite de ce chapitre, l'effet réel de la prise en considération d'une distribution et de son remplacement par des propriétés effectives monodispersées sera discuté.

2.3.2- Relations d'Équivalence pour les Milieux Particulaires

2.3.2.1- Coefficients Spectraux

Les coefficients linéiques spectraux définis par l'éq. (II.2.39) s'appliquent bien évidemment pour des milieux particuliers mono- ou polydispersés (avec les relations II.2.40) et permettent donc de les caractériser en terme de propriétés radiatives. Néanmoins, si la densité volumique de particules N_p varie dans le temps, il faut être en mesure d'avoir une équation d'évolution indépendante pour cette grandeur. Comme cela a largement été présenté dans le chapitre précédent, l'approche la plus courante, notamment en génie des réacteurs, consiste plutôt à se baser sur le bilan matière que sur le nombre de particules, même s'il est des cas où cette dernière approche peut s'avérer fructueuse. Il est donc nécessaire d'établir les relations de passage qui conduiront à la définition des coefficients massiques spectraux d'absorption Ea_λ et de diffusion Es_λ . Si la particule est un corps

pur, de masse volumique ρ_p , il est simplement nécessaire de connaître la fraction volumique en particules f_v dans le milieu, et l'on a directement :

$$(Ea_\lambda, Es_\lambda) = \frac{(\bar{C}_{ABS}, \bar{C}_{SCA})_{,\lambda} N_p}{f_v \rho_p} \quad (\text{II.2.50})$$

En réalité, dans de nombreuses applications, les particules sont composées de plusieurs constituants de masse volumique différente et il est alors nécessaire de choisir à quelle grandeur on souhaite ramener la définition du coefficient massique. Dans le cas qui nous intéresse pour des applications en photobioréacteur, il est habituel de travailler en concentration massique de biomasse sèche C_X . On définit donc les coefficients massiques de la façon suivante :

$$(Ea_\lambda, Es_\lambda) = \frac{(a, s)_\lambda}{C_X} \quad (\text{II.2.51})$$

Considérant alors que le micro-organisme (la biomasse) est constitué d'une fraction volumique d'eau x_w , permettant de définir sa teneur massique en solide sec w_{sec} ; que sa masse volumique moyenne est toujours ρ_p , et que le volume moyen de la particule est \bar{V}_p , on établit aisément que (au choix) :

$$(Ea_\lambda, Es_\lambda) = \frac{(\bar{C}_{ABS}, \bar{C}_{SCA})_{,\lambda} N_p}{f_v \rho_p w_{sec}} = \frac{(\bar{C}_{ABS}, \bar{C}_{SCA})_{,\lambda}}{\bar{V}_p \rho_p w_{sec}} = \frac{(\bar{C}_{ABS}, \bar{C}_{SCA})_{,\lambda}}{\bar{V}_p \rho_{sec} (1 - x_w)} \quad (\text{II.2.52})$$

Remarquons que si la particule est une sphère (équivalente) la relation (II.2.52) se simplifie en :

$$(Ea_\lambda, Es_\lambda) = \frac{3}{2} \frac{(\bar{Q}_{ABS}, \bar{Q}_{SCA})_{,\lambda}}{\bar{d}_p \rho_p w_{sec}} \quad (\text{II.2.53})$$

Pour les dimensions moyennes de la particule \bar{V}_p et \bar{d}_p , on utilisera par exemple le rayon effectif défini par l'éq. (II.2.43). D'autre part, les définitions équivalentes de l'éq. (II.2.52) reposent sur les relations pratiques suivantes :

$$\begin{aligned} f_v &= N_p \bar{V}_p \\ C_X &= f_v \rho_p w_{sec} \\ \rho_p &= x_w \rho_{eau} + (1 - x_w) \rho_{sec} \\ w_{sec} &= \frac{(1 - x_w) \rho_{sec}}{\rho_p} \end{aligned}$$

En combinant ces relations, on peut agréger les paramètres expérimentaux d'intérêt sous la forme :

$$\frac{C_X}{N_p} = \bar{V}_p \rho_{sec} (1 - x_w) \quad (\text{II.2.54})$$

En effet, pour différents types de micro-organismes, la masse volumique de la biomasse sèche ρ_{sec} est une donnée excessivement peu variable ; d'autre part, la fraction volumique en eau à l'intérieur d'une cellule x_w varie également très peu (entre 0,80 et 0,84 pour des procaryotes et entre 0,78 et 0,82 pour des eucaryotes suivant la littérature). Ainsi la relation (II.2.54), considérée comme une corrélation entre le poids sec de la biomasse C_X et le nombre de micro-organismes par unité de volume N_p permet de vérifier que les informations expérimentales obtenues par analyse d'image et conduisant à la valeur de \bar{V}_p sont bien correctes. L'expérience a montré que la vérification de l'éq. (II.2.54), qui valide la robustesse des paramètres expérimentaux agrégés, était souvent salvatrice !

2.3.2.2- Coefficients Moyens

Étant donné que la plupart des capteurs de densité de flux de rayonnement ou d'irradiance mesurent des grandeurs moyennes sur un domaine de longueur d'onde (le visible et/ou le proche infrarouge), il est souvent opportun (les erreurs d'approximation auxquelles cela conduit seront analysées au chapitre 3) de travailler directement avec des coefficients moyens spectraux, intégrés sur un domaine choisi de longueurs d'onde $[\lambda_1-\lambda_2]$. On pourra alors procéder indifféremment en moyennant les coefficients spectraux selon :

$$(a, s, Ea, Es) = \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (a_\lambda, s_\lambda, Ea_\lambda, Es_\lambda) d\lambda \quad (\text{II.2.55})$$

ou bien en calculant les propriétés radiatives directement à une longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$ (plus rapide) judicieusement déterminée en fonction du spectre d'émission des lampes ou du rayonnement solaire. En particulier, cette dernière approche sera systématiquement privilégiée pour le calcul de la fonction de phase moyenne $p(\Theta)$, considérant que cette grandeur nécessite des temps calcul importants pour obtenir un vecteur des valeurs angulaires en Θ :

$$p(\Theta) = p_{\bar{\lambda}}(\Theta) \quad (\text{II.2.56})$$

3- Approches Théoriques Exactes pour le Calcul des Propriétés Radiatives de Particules Quelconques

La recherche des solutions exactes aux équations de Maxwell (équations d'ondes vectorielles II.2.15-16, vérifiant II.2.11-12) sur une particule de géométrie quelconque est un vieux problème de physique qui reste toujours d'actualité, grâce au développement des moyens calcul permettant de traiter des formes de plus en plus variées. On a longtemps pensé que la solution pour une particule sphérique avait été trouvée originellement par Gustav Mie (1908) par une méthode de séparation de variables (il a ainsi donné son nom à cette classe de problèmes), mais on sait aujourd'hui que la solution est probablement due à Lorenz (1890) qui l'aurait établie presque vingt ans auparavant. En raison de domaines d'applications très nombreux et variés (Mishchenko *et al.*, 1996 : optique atmosphérique, océanographie, applications radar météorologie et militaire, science et technologie des aérosols, électronique, astrophysique, chimie de colloïdes, biophysique, détermination de tailles de particules, procédés et thermique,...), la recherche de nouvelles solutions pour des particules de géométries de plus en plus complexes est aujourd'hui encore un domaine en constante évolution. Si les méthodes de résolution ont évolué (Bohren et Huffman, 1983), l'approche T-matrice de Waterman (ou Extended Boundary Condition Method EBCM) est sans doute aujourd'hui la plus prometteuse (Mishchenko *et al.*, 1996 ; Mishchenko *et al.*, 2000). Il est intéressant de noter que ce domaine de la physique a également beaucoup bénéficié des développements de la physique quantique puisque la résolution de l'équation d'onde scalaire intervenant dans le problème électromagnétique n'est autre que l'équation de Schrödinger (Schiff, 1956).

3.1- Approche Lorenz-Mie

Il s'agit de la méthode historique, par séparation de variables, qui a été utilisée après Lorenz et Mie (1908) pour la sphère, par Lord Rayleigh (1918) pour un cylindre long avec incidence normale et Wait (1955) pour une incidence oblique, ainsi que par Asano (Asano et Yamamoto, 1975 ; Asano, 1979 ; Asano et Sato, 1980) pour un sphéroïde.

On rappelle que le problème consiste à résoudre les deux équations d'onde vectorielles pour les champs électrique et magnétique :

$$\bar{\Delta} \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad (\text{II.2.15})$$

$$\bar{\Delta} \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (\text{II.2.16})$$

qui vérifient les équations de Maxwell :

$$\text{div} \vec{E} = 0 \quad (\text{II.2.11})$$

$$\text{div} \vec{H} = 0 \quad (\text{II.2.12})$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{E} = -\mu i \omega \vec{H} \quad (\text{II.2.13})$$

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} = \hat{\epsilon} i \omega \vec{E} \quad (\text{II.2.14})$$

Construisons donc deux vecteurs \vec{M} et \vec{N} tels que :

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \vec{\text{rot}} (\vec{u} \psi) \\ \vec{N} &= \frac{\vec{\text{rot}} \vec{M}}{k} \end{aligned} \quad (\text{II.3.1})$$

alors,

$$\begin{aligned} \bar{\Delta} (\vec{M}, \vec{N}) + k^2 (\vec{M}, \vec{N}) &= \vec{\text{rot}} [\vec{u} (\Delta \psi + k^2 \psi)] = 0 \\ \text{div} (\vec{M}, \vec{N}) &= 0 \\ \vec{\text{rot}} \vec{N} &= k \vec{M} \end{aligned}$$

où ψ est une fonction scalaire génératrice des vecteurs harmoniques \vec{M} et \vec{N} , et \vec{u} un vecteur pilote. On voit donc que les vecteurs \vec{M} et \vec{N} ainsi définis satisfont toutes les propriétés d'un champ électromagnétique caractérisé par les éq. (II.2.11-16) si ψ est solution de l'équation d'onde scalaire :

$$\boxed{\Delta \psi + k^2 \psi = 0} \quad (\text{II.3.2})$$

3.1.1- Particule Sphérique

Bien que la présentation de ce problème soit maintenant très classique et largement décrite dans de nombreux ouvrages de référence (Stratton, 1941 ; Van de Hulst, 1981 ; Bohren et Huffman, 1983), il nous semble important de présenter ici, de façon aussi concise que possible, les grandes lignes de la méthode. On sera alors en mesure de mieux comprendre les approximations qui seront développées plus loin et utilisées pour pallier les limites numériques des solutions exactes, ainsi que les principales différences de résolution avec la méthode T-matrice qui sera succinctement présentée au paragraphe suivant.

Dans le cas du problème de la sphère, on travaillera bien évidemment en coordonnées sphériques et le vecteur pilote sera donc le rayon \vec{r} . La résolution de l'équation d'onde scalaire (II.3.2) permettra ainsi de construire les vecteurs \vec{M} et \vec{N} , et par suite de remonter au champ électromagnétique. En effet, si ψ_e (fonction paire) et ψ_o (fonction impaire) sont deux solutions de l'équation d'onde scalaire, les équations de Maxwell (II.2.13-14) seront vérifiées si :

$$\begin{aligned} \vec{E} &= E_0 (\vec{M}_o + i \vec{N}_e) \\ \vec{H} &= \frac{-k E_0}{\omega \mu} (\vec{M}_e - i \vec{N}_o) \end{aligned} \quad (\text{II.3.3})$$

Si l'on réécrit maintenant l'équation d'onde scalaire (II.3.2) en coordonnées sphériques, on obtient :

$$\boxed{\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0} \quad (\text{II.3.4})$$

qui laisse supposer une solution de la forme $\psi(r, \theta, \phi, t) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)\exp(i\omega t)$, conduisant alors au système de trois équations indépendantes :

$$\begin{cases} \frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \\ \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \\ \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \end{cases} \quad (\text{II.3.5})$$

où m et n sont des entiers positifs ou nuls. Les solutions de ces trois équations se combinent pour donner les valeurs des fonctions génératrices ψ sous leur forme paire et impaire :

$$\begin{cases} \psi_{emn} = \cos(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \\ \psi_{omn} = \sin(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \end{cases} \quad (\text{II.3.6})$$

dans lesquelles z_n est une fonction au choix parmi les fonctions de Bessel sphériques $z_n(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} Z_{n+1/2}(z)$ de première espèce j_n (repérée par l'exposant 1 dans les décompositions en harmoniques sphériques) ou de deuxième espèce y_n (exposant 2), ou bien encore une fonction de Hankel $h_n^{(1)}(z) = j_n(z) + i y_n(z)$ (exposant 3) ou $h_n^{(2)}(z) = j_n(z) - i y_n(z)$ (exposant 4). En combinant les équations (II.3.1) et (II.3.6), on construit les quatre vecteurs :

$$\begin{aligned} \vec{M}_{emn} &= \vec{\text{rot}}(\vec{r} \psi_{emn}) \\ \vec{M}_{omn} &= \vec{\text{rot}}(\vec{r} \psi_{omn}) \\ \vec{N}_{emn} &= \frac{\vec{\text{rot}} \vec{M}_{emn}}{k} \\ \vec{N}_{omn} &= \frac{\vec{\text{rot}} \vec{M}_{omn}}{k} \end{aligned} \quad (\text{II.3.7})$$

ce qui donne par exemple :

$$\vec{M}_{emn} = \begin{cases} 0 \vec{e}_r \\ \frac{-m}{\sin\theta} \sin(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \vec{e}_\theta \\ -\cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(kr) \vec{e}_\phi \end{cases} \quad (\text{II.3.8})$$

L'étape suivante consiste alors à écrire les champs \vec{E} et \vec{H} comme une combinaison linéaire des différents vecteurs \vec{M}_{emn} , \vec{N}_{emn} , \vec{M}_{omn} et \vec{N}_{omn} . C'est-à-dire qu'il est maintenant nécessaire de décomposer en harmoniques sphériques le champ incident $(\vec{E}_{inc}, \vec{H}_{inc})$ qui sera supposé polarisé en x , le champ interne à la particule $(\vec{E}_{int}, \vec{H}_{int})$, et le champ diffusé $(\vec{E}_{sca}, \vec{H}_{sca})$. Tout d'abord, pour les champs incidents, on écrit :

$$\vec{E}_{inc} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} (B_{emn} \vec{M}_{emn} + B_{omn} \vec{M}_{omn} + A_{emn} \vec{N}_{emn} + A_{omn} \vec{N}_{omn})$$

où l'on vérifie que les couples de vecteurs $(\vec{M}_{emn}, \vec{M}_{omn})$, $(\vec{N}_{emn}, \vec{N}_{omn})$, $(\vec{M}_{emn}, \vec{N}_{emn})$, $(\vec{M}_{omn}, \vec{N}_{omn})$, $(\vec{M}_{emn}, \vec{N}_{omn})$ et $(\vec{M}_{omn}, \vec{N}_{emn})$ sont orthogonaux dans le sens où $\int_{4\pi} \vec{A} \cdot \vec{B} d\Omega = 0$. Il est donc facile de calculer

B_{emn} , B_{omn} , A_{emn} et A_{omn} ; on obtient par exemple :

$$B_{emn} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{E}_{inc} \cdot \vec{M}_{emn} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\vec{M}_{emn}|^2 \sin \theta d\theta d\phi}$$

Dans le cas où l'on a supposé un rayonnement électromagnétique incident polarisé en x , il découle de (II.3.8) et des équations correspondantes pour \vec{M}_{omn} , \vec{N}_{emn} et \vec{N}_{omn} que $B_{emn} = A_{omn} = 0$ pour tout m et n . Pour la même raison, tous les coefficients restant disparaissent excepté $m = 1$. De plus, puisque \vec{E}_{inc} doit être fini à l'origine, on choisit la fonction de Bessel sphérique de première espèce j_n . Le résultat final découle donc du calcul des coefficients B_{oln} et A_{eln} et conduit à :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{inc} &= E_0 \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{M}_{oln}^{(1)} + i \vec{N}_{eln}^{(1)}) \\ \vec{H}_{inc} &= \frac{-k}{\omega \mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (\vec{M}_{eln}^{(1)} - i \vec{N}_{oln}^{(1)}) \end{aligned} \quad (\text{II.3.9})$$

Il est à noter qu'en raison des conditions aux limites, on ne devra retenir de la même façon dans les décompositions en harmoniques sphériques des champs internes et diffusés que les termes $m = 1$. Ainsi, pour les mêmes raisons qui ont guidées la décomposition des champs incidents, on obtient alors pour les champs internes à la particule, en prenant soin d'utiliser les propriétés optiques de cette dernière :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{int} &= E_0 \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (m_r c_n \vec{M}_{oln}^{(1)} + i m_r d_n \vec{N}_{eln}^{(1)}) \\ \vec{H}_{int} &= \frac{-m_r k}{\omega \mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (m_r d_n \vec{M}_{eln}^{(1)} - i m_r c_n \vec{N}_{oln}^{(1)}) \end{aligned} \quad (\text{II.3.10})$$

Enfin, pour les champs diffusés, il n'est plus nécessaire d'avoir une solution finie à l'origine, et en raison de leur comportement asymptotique, les fonctions de Hankel conviennent cette fois-ci particulièrement bien à la décomposition. Cependant, comme on a besoin de rendre compte d'une onde diffusée, seule la fonction de Hankel de deuxième espèce convient avec notre convention de signe. On obtient ainsi la décomposition suivante :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{sca} &= E_0 \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (-a_n \vec{M}_{oln}^{(4)} - i b_n \vec{N}_{eln}^{(4)}) \\ \vec{H}_{sca} &= \frac{-k}{\omega \mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (-b_n \vec{M}_{eln}^{(4)} + i a_n \vec{N}_{oln}^{(4)}) \end{aligned} \quad (\text{II.3.11})$$

Pour chaque valeur de n , on doit alors déterminer les quatre coefficients inconnus a_n , b_n , c_n et d_n , en appliquant les conditions aux limites en $r = a$, rayon de la particule. En substituant les valeurs de c_n et d_n , on arrive aux expressions connues des coefficients a_n et b_n , en utilisant la définition du paramètre de taille (éq. II.2.4) et en posant $y = m_r x$:

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{\psi'_n(y) \psi_n(x) - m_r \psi_n(y) \psi'_n(x)}{\psi'_n(y) \zeta_n(x) - m_r \psi_n(y) \zeta'_n(x)} \\ b_n &= \frac{m_r \psi'_n(y) \psi_n(x) - \psi_n(y) \psi'_n(x)}{m_r \psi'_n(y) \zeta_n(x) - \psi_n(y) \zeta'_n(x)} \end{aligned} \quad (\text{II.3.12})$$

On a utilisé dans les relations (II.3.12) les fonctions de Riccati-Bessel :

$$\begin{aligned} \psi_n(z) &= z j_n(z) \\ \zeta_n(z) &= z h_n^{(2)}(z) \end{aligned}, \quad \psi'_n(z) \text{ et } \zeta'_n(z) \text{ étant leurs fonctions dérivées.}$$

Le problème est entièrement résolu à partir des expressions de c_n et d_n qui ont le même dénominateur respectif et comme numérateur commun le terme $\psi'_n(x)\zeta_n(x) - \psi_n(x)\zeta'_n(x) = i$. On a alors accès à tous les champs recherchés dans et en dehors de la particule à partir de fonctions connues. En faisant apparaître les fonctions dérivées :

$$\pi_n(\cos\theta) = \frac{P_n^1(\cos\theta)}{\sin\theta} = \frac{dP_n(\cos\theta)}{d\cos\theta}$$

$$\tau_n(\cos\theta) = \frac{dP_n^1(\cos\theta)}{d\theta} = \cos\theta\pi_n(\cos\theta) - \sin^2\theta \frac{d\pi_n(\cos\theta)}{d\cos\theta}$$

et en remarquant que le cas d'une onde polarisée en y ou arbitrairement polarisée découle immédiatement de la symétrie de la particule, on obtient enfin les composantes du champ diffusé en remontant dans les calculs sous la forme (les composantes radiales E_r et H_r tendent vers zéro) :

$$E_{//sca} = \frac{\omega\mu}{k} H_{\perp sca} = E_\theta = \frac{\omega\mu}{k} H_\phi = -\frac{i}{kr} E_0 \exp(-ikr + i\omega t) \cos\Phi S_2(\Theta)$$

$$E_{\perp sca} = \frac{\omega\mu}{k} H_{//sca} = -E_\phi = \frac{\omega\mu}{k} H_\theta = -\frac{i}{kr} E_0 \exp(-ikr + i\omega t) \sin\Phi S_1(\Theta)$$

avec les expressions recherchées :

$$\boxed{\begin{aligned} S_1(\Theta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos\Theta) + b_n \tau_n(\cos\Theta)\} \\ S_2(\Theta) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n(\cos\Theta) + a_n \tau_n(\cos\Theta)\} \end{aligned}} \quad (\text{II.3.13})$$

A partir de la connaissance des deux coefficients de la matrice d'amplitude de diffusion précédents, il est aisé maintenant de calculer les propriétés radiatives de la particule sphérique à l'aide des définitions de la partie 2.2. On obtient directement, tous calculs faits :

$$C_{EXT} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad (\text{II.3.14})$$

$$Q_{EXT} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\} \quad (\text{II.3.15})$$

$$C_{SCA} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (\text{II.3.16})$$

$$Q_{SCA} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (\text{II.3.17})$$

$$g = \frac{4}{x^2 Q_{SCA}} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+2)}{n+1} \text{Re}\{a_n a_{n+1}^* + b_n b_{n+1}^*\} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \text{Re}\{a_n b_n^*\} \right] \quad (\text{II.3.18})$$

De même, pour un rayonnement incident en lumière naturelle non polarisée, la fonction de phase, indépendante

de l'azimut, vaut $p(\Theta) = \frac{|S_1(\Theta)|^2 + |S_2(\Theta)|^2}{2k^2 C_{SCA}} = \frac{|S_1(\Theta)|^2 + |S_2(\Theta)|^2}{2\pi x^2 Q_{SCA}}$, soit :

$$p(\Theta) = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=n}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{2m+1}{m(m+1)} [(a_n a_m^* + b_n b_m^*)(\tau_n \tau_m + \pi_n \pi_m) + (a_n b_m^* + a_m^* b_n)(\tau_n \pi_m + \pi_n \tau_m)]}{2\pi x^2 Q_{SCA}} \quad (\text{II.3.19})$$

Des codes Fortran ont été établis à partir des expressions (II.3.12-19) et du code de calcul des efficacités Q publié par Bohren et Huffman (1983). Ils intègrent la possibilité d'avoir une distribution de tailles de particules et seront largement utilisés dans les parties qui traiteront de comparaisons avec les diverses approximations qui

seront proposées dans la suite de ce travail. Ces programmes ne posent à l'heure actuelle plus aucun problème de rapidité, convergence ou précision.

3.1.2- Particule Sphérique Composite

Les solutions exactes pour une particule sphérique composite avec une partie centrale de rayon a et de propriétés optiques indicées 1, et une partie externe de rayon b de propriétés indicées 2 sont également disponibles dans la littérature (Bohren et Huffman, 1983). Les expressions restent les mêmes que précédemment ; seules les valeurs des coefficients a_n et b_n changent. En posant $x = k'_m a$ (II.2.4) et $y = k'_m b$, et en définissant la fonction de Riccati-Bessel $\chi_n(z) = z y_n(z)$, on obtient par la même approche les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{m_{r2} \psi'_n(y) [\psi_n(m_{r2}y) - A_n \chi_n(m_{r2}y)] - \psi_n(y) [\psi'_n(m_{r2}y) - A_n \chi'_n(m_{r2}y)]}{m_{r2} \zeta'_n(y) [\psi_n(m_{r2}y) - A_n \chi_n(m_{r2}y)] - \zeta_n(y) [\psi'_n(m_{r2}y) - A_n \chi'_n(m_{r2}y)]} \\ b_n &= \frac{\psi'_n(y) [\psi_n(m_{r2}y) - B_n \chi_n(m_{r2}y)] - m_{r2} \psi_n(y) [\psi'_n(m_{r2}y) - B_n \chi'_n(m_{r2}y)]}{\zeta'_n(y) [\psi_n(m_{r2}y) - B_n \chi_n(m_{r2}y)] - m_{r2} \zeta_n(y) [\psi'_n(m_{r2}y) - B_n \chi'_n(m_{r2}y)]} \\ A_n &= \frac{m_{r2} \psi_n(m_{r2}x) \psi'_n(m_{r1}x) - m_{r1} \psi'_n(m_{r2}x) \psi_n(m_{r1}x)}{m_{r2} \chi_n(m_{r2}x) \psi'_n(m_{r1}x) - m_{r1} \chi'_n(m_{r2}x) \psi_n(m_{r1}x)} \\ B_n &= \frac{m_{r2} \psi_n(m_{r1}x) \psi'_n(m_{r2}x) - m_{r1} \psi_n(m_{r2}x) \psi'_n(m_{r1}x)}{m_{r2} \chi'_n(m_{r2}x) \psi_n(m_{r1}x) - m_{r1} \psi_n(m_{r1}x) \chi_n(m_{r2}x)} \end{aligned} \quad (\text{II.3.20})$$

Des codes Fortran ont également été développés dans ce cas, à partir du code proposé par Bohren et Huffman (1983) pour les efficacités. Ils seront utilisés plus loin pour discuter les approximations liées au calcul de propriétés optiques moyennes pour la particule.

Il est également à noter que le cas plus complexe d'une particule sphérique avec une inclusion non concentrique a récemment été publié avec un code Fortran associé par Ngo et al. (1996).

3.1.3- Particule Sphéroïdale

Le cas général de sphéroïdes aplatis et allongés a été résolu par une méthode de séparation de variables, en suivant la même démarche que celle présentée plus haut pour des sphères. Les solutions ont été obtenues par Asano (Asano et Yamamoto, 1975 ; Asano, 1979 ; Asano et Sato, 1980) et sont beaucoup trop longues pour être rapportées ici (notamment, il faut distinguer les cas d'ondes TE et TM) ; elles sont accessibles dans les articles précédemment cités. A notre connaissance, il n'existe pas de code de calcul des propriétés radiatives de sphéroïdes disponible sur la base de ces articles. Néanmoins, les auteurs utilisent leur propre code et font état de problèmes de temps calcul et de précision dès les valeurs de paramètre de taille atteignant 10 à 20, alors que les rapports testés entre axes majeur et mineur ne dépassent pas 5, ce qui représente une faible asphéricité !

3.1.4- Particule Cylindrique Infinie ou Très Longue

Ce cas pratique très intéressant demande un traitement particulier car la prise en considération d'une particule de longueur infinie (la pratique montrera qu'il suffit que la longueur vaille cinq fois le diamètre pour avoir une excellente approximation) ne rentre plus dans le formalisme qui a été développé dans la partie 2 pour la définition des matrices d'amplitude de diffusion et de Mueller (coordonnées sphériques pour les champs loin de la particule). Le cas général a été traité de façon rigoureuse par Wait (1955), et repris en partie dans l'ouvrage de Bohren et Huffman (1983). On se limitera ici à présenter brièvement le problème dans le cas plus simple d'une onde incidente normale ($\theta = \pi/2$, voir figure II.3).

En effet, dans ce cas, on retrouve les relations de symétrie de la matrice de Mueller pour des particules à symétrie de révolution orientées au hasard présentées dans la partie 2.2 (éqs. II.2.24-25). De plus, cette présentation est juste suffisante pour comprendre les approximations qui seront développées plus loin en vue du calcul des propriétés radiatives des cylindres longs.

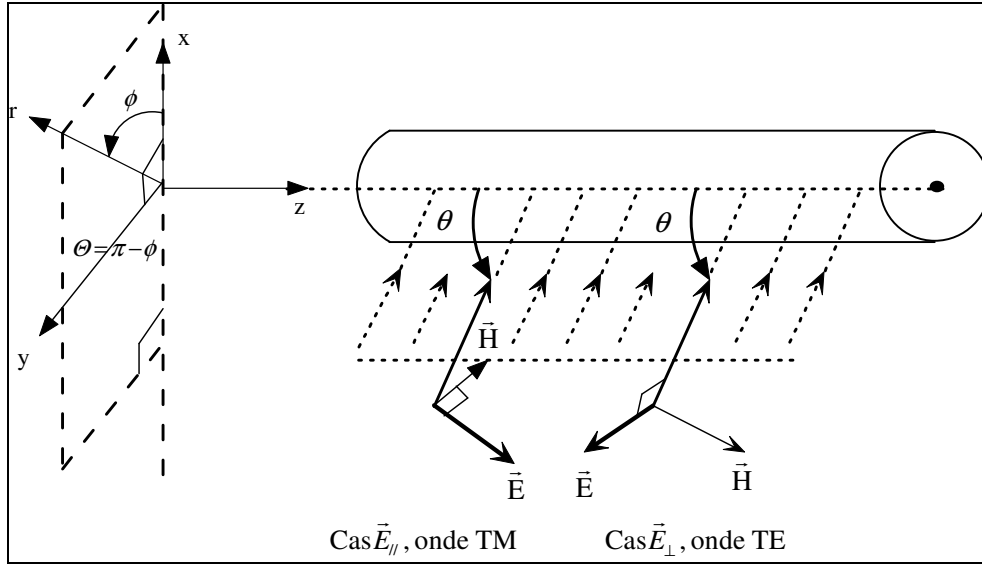


Figure II.3 : Définition du système de coordonnées et des grandeurs angulaires utilisées pour traiter le problème d'interaction entre un rayonnement et une particule cylindrique. Les deux possibilités pour l'onde incidente (mode TE ou mode TM) sont également représentés.

En reprenant le raisonnement développé dans la partie précédente de ce chapitre en coordonnées cylindriques, on montre aisément alors que la relation dans le plan perpendiculaire à l'axe z du cylindre (Fig. II.3) entre les amplitudes des champs incidents et diffusés est donnée par :

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel sca} \\ E_{\perp sca} \end{bmatrix} = \exp\left(-i\frac{3\pi}{4}\right) \sqrt{\frac{2}{\pi kr}} \exp(-ikr) \begin{bmatrix} T_1 & 0 \\ 0 & T_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\parallel inc} \\ E_{\perp inc} \end{bmatrix} \quad (\text{II.3.21})$$

Les paramètres de Stokes s'obtiennent de fait à partir de :

$$\begin{bmatrix} I_{sca} \\ Q_{sca} \\ U_{sca} \\ V_{sca} \end{bmatrix} = \frac{2}{\pi kr} \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & 0 & 0 \\ F_{12} & F_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_{33} & F_{34} \\ 0 & 0 & -F_{34} & F_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_{inc} \\ Q_{inc} \\ U_{inc} \\ V_{inc} \end{bmatrix} \quad (\text{II.3.22})$$

ce qui montre bien que pour des cylindres infinis, le rayonnement diffusé diverge seulement dans une direction en $1/r$ et non en $1/r^2$. La connaissance des fonctions d'amplitude pour le cylindre T_1 et T_2 sera donc suffisante pour calculer toutes les propriétés radiatives. On montre alors (Van de Hulst, 1981) que les relations présentées en coordonnées sphériques pour une particule finie quelconque à partir des fonctions d'amplitude S_1 et S_2 s'appliquent ici de la même façon à partir de la relation d'équivalence pour un cylindre de longueur L :

$$S(\theta, \Phi) = \frac{kL}{\pi} \frac{\sin\left(\frac{kL\Phi}{2}\right)}{\frac{kL\Phi}{2}} T(\theta) \quad (\text{II.3.23})$$

qui se réduit, pour un problème indépendant de l'azimut à :

$$S(\theta) = \frac{kL}{\pi} T(\theta) \quad (\text{II.3.24})$$

Maintenant qu'il est possible d'accéder aux propriétés radiatives de cylindres longs via les relations développées au paragraphe 2.2.2, il est nécessaire de rétablir les expressions des fonctions d'amplitudes T pour le cylindre. La démarche est exactement la même que celle présentée pour une particule sphérique par séparation de variables, mais en coordonnées cylindriques. L'équation d'onde scalaire s'écrit ainsi :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 \psi = 0 \quad (\text{II.3.25})$$

qui admet une solution de la forme :

$$\psi_n = \exp(in\phi) Z_n \left[r \sqrt{(m_r^2 k^2 - h^2)} \right] \exp(-ihz + i\omega t) \quad (\text{II.3.26})$$

où h est arbitraire et Z_n une fonction de Bessel parmi les fonctions de Bessel de première espèce J_n ou de deuxième espèce Y_n d'ordre n . La décomposition des ondes incidente, interne et diffusée en harmoniques cylindriques se fait alors par la même procédure que précédemment décrite, en distinguant bien entre les ondes incidentes TE et TM (Fig. II.3), et avec les conditions d'orthogonalité vérifiant $\int_0^{2\pi} \vec{A} \cdot \vec{B}^* d\phi = 0$. Le résultat final est directement, avec les mêmes notations que pour la sphère :

- Onde TE :

$$\begin{aligned} b_{n\perp} &= 0 \\ a_{n\perp} &= a_n = \frac{J'_n(y) J_n(x) - m_r J_n(y) J'_n(x)}{J'_n(y) H_n^{(2)}(x) - m_r J_n(y) H_n^{(2)'}(x)} \end{aligned} \quad (\text{II.3.27})$$

- Onde TM :

$$\begin{aligned} a_{n\parallel} &= 0 \\ b_{n\parallel} &= b_n = \frac{m_r J'_n(y) J_n(x) - J_n(y) J'_n(x)}{m_r J'_n(y) H_n^{(2)}(x) - J_n(y) H_n^{(2)'}(x)} \end{aligned} \quad (\text{II.3.28})$$

Comme il est facile de vérifier dans ces solutions que $a_n = a_{-n}$ et $b_n = b_{-n}$, le calcul effectif des séries ne se fera que pour les valeurs positives ou nulles de n . On obtient finalement les fonctions d'amplitude cherchées :

- Onde TE :

$$T_2(\Theta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} a_n \exp(in\Theta) = a_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos(n\Theta) \quad (\text{II.3.29})$$

- Onde TM :

$$T_1(\Theta) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} b_n \exp(in\Theta) = b_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cos(n\Theta) \quad (\text{II.3.30})$$

Le dernier problème à examiner reste la définition des sections efficaces et de la fonction de phase pour des cylindres infinis. Concernant tout d'abord les sections efficaces, on se heurte au fait que ces sections doivent dépendre de la section géométrique $G = 2aL$ pour des cylindres finis, mais doivent être indépendantes de la longueur L pour des cylindres infinis. On remarque alors, par identification entre les relations (II.3.24) et (II.2.27) que la section efficace d'extinction pour un cylindre fini doit être donnée par :

$$C_{EXT} = \frac{4L}{k} \text{Re}\{T(0)\} = c_{EXT} L \quad (\text{II.3.31})$$

ce qui permet de définir la section efficace par unité de longueur L , ou plus exactement la largeur efficace d'un cylindre infini par :

$$c = \frac{C}{L} \quad (\text{II.3.32})$$

On accèdera de la sorte facilement aux efficacités du cylindre en divisant par la largeur géométrique $2a$ ou la section géométrique $2aL$:

$$Q = \frac{c}{2a} = \frac{C}{2aL} \quad (\text{II.3.33})$$

Finalement, on obtient :

- Onde TE :

$$\begin{aligned} C_{EXT\perp} &= \frac{4L}{k} \text{Re}\{T_2(0)\} = \frac{4L}{k} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \text{Re} a_n \\ Q_{EXT\perp} &= \frac{2}{x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \text{Re} a_n \\ C_{SCA\perp} &= \frac{1}{\pi x} \int_0^{2\pi} |T_2(\Theta)|^2 d\Theta = \frac{4aL}{x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} |a_n|^2 = \frac{4aL}{x} \left[|a_0|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 \right] \\ Q_{SCA\perp} &= \frac{2}{x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} |a_n|^2 \end{aligned} \quad (\text{II.3.34})$$

- Onde TM :

$$\begin{aligned} C_{EXT\parallel} &= \frac{4L}{k} \text{Re}\{T_1(0)\} = \frac{4L}{k} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \text{Re} b_n \\ Q_{EXT\parallel} &= \frac{2}{x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \text{Re} b_n \\ C_{SCA\parallel} &= \frac{1}{\pi x} \int_0^{2\pi} |T_1(\Theta)|^2 d\Theta = \frac{4aL}{x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} |b_n|^2 = \frac{4aL}{x} \left[|b_0|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} |b_n|^2 \right] \\ Q_{SCA\parallel} &= \frac{2}{x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} |b_n|^2 \end{aligned} \quad (\text{II.3.35})$$

Bien évidemment, comme cela a déjà été mentionné dans la partie 2, si le rayonnement incident n'est pas polarisé, les propriétés radiatives s'obtiennent en formant $Q, C = \frac{1}{2}(Q_{\perp}, C_{\perp} + Q_{\parallel}, C_{\parallel})$. Le code de calcul Fortran des efficacités définies par les équations (II.3.34-35) est disponible dans l'ouvrage de Bohren et Huffman (1983).

En remarquant que les relations donnant c_{SCA} proviennent logiquement de l'intégrale sur Θ suivante :

$$c_{SCA} = \frac{2}{\pi k} \int_0^{2\pi} |T(\Theta)|^2 d\Theta \quad (\text{II.3.36})$$

on arrive enfin à l'expression de la fonction de phase pour un cylindre infini ou très long à partir du terme F_{11} de la matrice de Mueller :

$$p(\Theta) = \frac{2 F_{11}(\Theta)}{\pi k c_{SCA}} = \frac{F_{11}(\Theta)}{\pi x Q_{SCA}} \quad (\text{II.3.37})$$

F_{11} est calculé suivant les cas par :

- Onde TE : $F_{11} = |T_2(\Theta)|^2$
- Onde TM : $F_{11} = |T_1(\Theta)|^2$
- Non polarisé : $F_{11} = (|T_1(\Theta)|^2 + |T_2(\Theta)|^2)/2$

Il est bien évident dans ce cas que la fonction de phase ainsi obtenue est normalisée dans le plan suivant :

$$\int_0^{2\pi} p(\Theta) d\Theta = 1 \quad (\text{II.3.38})$$

Si l'on souhaite utiliser les résultats du calcul de la fonction de phase dans l'équation des transferts radiatifs, il sera alors impératif de la renormaliser au préalable en coordonnées sphériques sur 4π stéradians (voir note II.2).

3.2- Approche T-Matrice

L'approche Lorenz-Mie par séparation de variables qui vient d'être brièvement présentée sur quelques cas particuliers est applicable dans d'autres systèmes de coordonnées pour lesquels l'équation d'onde scalaire est séparable. Cependant, les difficultés d'obtention des solutions et les difficultés de précision et de temps calcul générées font que depuis le travail d'Asano et Sato (1980) sur des sphéroïdes, aucun résultat marquant ne semble avoir été obtenu avec cette méthode pour de nouvelles géométries. Une approche différente et très prometteuse, actuellement très en vogue, est l'approche proposée originellement par Waterman (1965, 1971), connue sous le nom d'Extended Boundary Condition Method (EBCM) ou T-Matrice, et qui a fait récemment l'objet de développements très intéressants de la part de Mishchenko *et al.* (2000). Cet auteur a notamment publié une revue (Mishchenko *et al.*, 1996) sur cette méthode dans laquelle il traite en particulier de particules orientées au hasard de formes diverses avec symétrie de révolution (sphéroïdes, cylindres, particules de Tchebychev), mais l'approche est aisément généralisable à d'autres géométries comme les paraboloides, les bicônes, les disques etc. Dans cette méthode, au lieu de chercher les solutions de l'équation d'onde par séparation de variables, on utilise le fait, qu'une fois réalisée la décomposition des champs en vecteurs harmoniques sphériques pour une particule quelconque, la linéarité des équations de Maxwell et des conditions aux limites implique que les coefficients des champs diffusés sont linéairement reliés à ceux des champs incidents. La transformation linéaire qui relie ces jeux de coefficients se fait à l'aide d'une matrice de transition appelée T-matrice. Si les particules présentent une symétrie de révolution et sont orientées au hasard, cette matrice est diagonale. Les expressions explicites de la matrice de transition peuvent alors être obtenues en traitant le problème de la diffusion du rayonnement par une approche intégrale plutôt que différentielle.

Ce paragraphe a pour but de présenter brièvement cette méthode qui sera utilisée par la suite pour produire des solutions exactes pour des particules non sphériques. On suivra pour cela les grandes lignes de l'article de synthèse de Mishchenko *et al.* (1996).

En reprenant de façon très générale la décomposition en vecteurs harmoniques sphériques des ondes incidente, interne et diffusée sans chercher à faire apparaître la fonction génératrice, mais en gardant comme vecteur pilote le rayon $\vec{r} = r\vec{e}_r$ et avec les notations définies par la figure II.1, on obtient :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{inc}(\vec{r}) &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [a_{mn} Rg \vec{M}_{mn}(k\vec{r}) + b_{mn} Rg \vec{N}_{mn}(k\vec{r})] \\ \vec{E}_{int}(\vec{r}) &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [c_{mn} Rg \vec{M}_{mn}(m_r k\vec{r}) + d_{mn} Rg \vec{N}_{mn}(m_r k\vec{r})] \\ \vec{E}_{sca}(\vec{r}) &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [p_{mn} \vec{M}_{mn}(k\vec{r}) + q_{mn} \vec{N}_{mn}(k\vec{r})] \end{aligned} \quad (\text{II.3.39})$$

où :

$$\begin{aligned}
 \vec{M}_{mn}(\vec{k}\vec{r}) &= (-1)^m d_n h_n^{(1)}(kr) \vec{C}_{mn}(\theta) \exp(im\phi) \\
 Rg \vec{M}_{mn}(\vec{k}\vec{r}) &= (-1)^m d_n j_n(kr) \vec{C}_{mn}(\theta) \exp(im\phi) \\
 \vec{N}_{mn}(\vec{k}\vec{r}) &= (-1)^m d_n \left\{ \frac{n(n+1)}{kr} h_n^{(1)}(kr) \vec{P}_{mn}(\theta) + \frac{1}{kr} \xi'_n(kr) \vec{B}_{mn}(\theta) \right\} \exp(im\phi) \\
 Rg \vec{N}_{mn}(\vec{k}\vec{r}) &= (-1)^m d_n \left\{ \frac{n(n+1)}{kr} j_n(kr) \vec{P}_{mn}(\theta) + \frac{1}{kr} \psi'_n(kr) \vec{B}_{mn}(\theta) \right\} \exp(im\phi) \\
 \vec{B}_{mn}(\theta) &= \frac{d}{d\theta} (d_{0m}^n(\theta)) \vec{e}_\theta + \frac{im}{\sin\theta} d_{0m}^n(\theta) \vec{e}_\phi \\
 \vec{C}_{mn}(\theta) &= \frac{im}{\sin\theta} d_{0m}^n(\theta) \vec{e}_\theta - \frac{d}{d\theta} (d_{0m}^n(\theta)) \vec{e}_\phi \\
 \vec{P}_{mn}(\theta) &= d_{0m}^n(\theta) \vec{e}_r \\
 d_n &= \sqrt{\frac{2n+1}{n(n+1)}}
 \end{aligned} \tag{II.3.40}$$

Dans ces relations, les fonctions $d_{lm}^n(\theta)$ sont les fonctions d de Wigner données par Varshalovich *et al.* (1988) :

$$\begin{aligned}
 d_{lm}^n(\theta) &= A_{lm}^n (1 - \cos\theta)^{(1-m)/2} (1 + \cos\theta)^{-(1+m)/2} \frac{d^{n-m}}{(d \cos\theta)^{n-m}} \left[(1 - \cos\theta)^{n-1} (1 + \cos\theta)^{n+1} \right] \\
 \text{pour } n \geq n_* = \max(|l|, |m|), \text{ et par :} & \\
 d_{lm}^n(\theta) &= 0 \\
 \text{pour } n < n_* &
 \end{aligned} \tag{II.3.41}$$

avec :

$$A_{lm}^n = \frac{(-1)^{n-m}}{2^n} \sqrt{\frac{(n+m)!}{(n-l)!(n+l)!(n-m)!}}$$

L'onde plane incidente peut alors être caractérisée à partir des coefficients a_{mn} , b_{mn} :

$$\begin{aligned}
 a_{mn} &= (-1)^m i^n d_n \vec{C}_{mn}^*(\theta_{inc}) \vec{E}_{inc} \exp(-im\phi_{inc}) \\
 b_{mn} &= (-1)^m i^{n-1} d_n \vec{B}_{mn}^*(\theta_{inc}) \vec{E}_{inc} \exp(-im\phi_{inc})
 \end{aligned} \tag{II.3.42}$$

Comme les équations de Maxwell et les conditions aux limites sont linéaires, ces coefficients peuvent être reliés aux coefficients p_{mn} , q_{mn} de l'onde diffusée à partir de la matrice de transition (ou T-matrice) \mathbf{T} par :

$$\begin{aligned}
 p_{mn} &= \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \left[T_{mnm'n'}^{11} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{12} b_{m'n'} \right] \\
 q_{mn} &= \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m'=-n'}^{n'} \left[T_{mnm'n'}^{21} a_{m'n'} + T_{mnm'n'}^{22} b_{m'n'} \right]
 \end{aligned} \tag{II.3.43}$$

ou bien encore en notation matricielle, faisant ainsi apparaître le principe de base de la méthode T-matrice :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = \mathbf{T} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{T}^{11} & \mathbf{T}^{12} \\ \mathbf{T}^{21} & \mathbf{T}^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} \tag{II.3.44}$$

L'obtention des coefficients de l'onde diffusée à partir de la matrice \mathbf{T} nécessite bien évidemment au préalable la détermination des coefficients de l'onde interne (Extended Boundary Condition Method EBCM) qui sont donnés de façon linéaire par :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{Q}^{11} & \mathbf{Q}^{12} \\ \mathbf{Q}^{21} & \mathbf{Q}^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix} \quad (\text{II.3.45})$$

où les éléments de la matrice \mathbf{Q} sont des intégrales de surface sur la particule et pourront être évaluées numériquement. Les champs diffusés sont à leur tour reliés aux champs internes de façon similaire :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \text{Rg } \mathbf{Q}^{11} & \text{Rg } \mathbf{Q}^{12} \\ \text{Rg } \mathbf{Q}^{21} & \text{Rg } \mathbf{Q}^{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix} \quad (\text{II.3.46})$$

les termes de la matrice $\text{Rg } \mathbf{Q}$ étant également obtenus par intégration numérique sur la surface de la particule. En combinant les équations (II.3.44-46), on obtient la matrice \mathbf{T} recherchée :

$$\mathbf{T} = -\text{Rg } \mathbf{Q} [\mathbf{Q}]^{-1} \quad (\text{II.3.47})$$

Les formules générales pour le calcul des matrices \mathbf{Q} et $\text{Rg } \mathbf{Q}$ pour des particules de forme quelconque ont été établies et sont données dans l'ouvrage de Tsang *et al.* (1985). Néanmoins, dans le cas de particules présentant un axe de symétrie de révolution et en choisissant bien le référentiel, ces relations se simplifient. En particulier, les intégrales de surface deviennent de simples intégrales sur l'angle polaire, et en raison des symétries discutées dans la partie 2.2 pour la matrice \mathbf{S} d'amplitude de diffusion, la matrice \mathbf{T} devient diagonale pour les indices m et m' , soit :

$$T_{mm'n'}^{ij} = \delta_{mm'} T_{mmn}^{ij} \quad (\text{II.3.48})$$

La façon détaillée d'obtenir les coefficients de la matrice \mathbf{T} , notamment l'obtention de $\mathbf{T}(\theta', \phi')$ pour la direction diffusée à partir de $\mathbf{T}(\theta, \phi)$ par rotation du système de coordonnées, est décrite dans l'article de Mishchenko *et al.* (1996). Leur obtention résout le problème du calcul des efficacités puisque l'on a ensuite directement les relations :

$$C_{EXT} = -\frac{2\pi}{k^2} \text{Re} \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n [T_{mmn}^{11} + T_{mmn}^{12}] \right\} \quad (\text{II.3.49})$$

$$C_{SCA} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{m'=-n'}^{n'} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 |T_{mm'n'}^{ij}|^2 \quad \text{ou avec (II.3.49)} : C_{SCA} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{n'=1}^{\infty} \sum_{m=-\min(n,n')}^{\min(n,n')} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 |T_{mmn}^{ij}|^2 \quad (\text{II.3.50})$$

Pour des particules orientées au hasard, les sections efficaces moyennes sont obtenues à partir d'intégrales sur toutes les orientations du type de celles définies par la relation (II.2.38). Enfin, les paramètres de Stokes et notamment le terme $F_{11}(\Theta)$ de la matrice de Mueller pour la fonction de phase peuvent être calculés à partir des définitions (II.2.24-25), c'est-à-dire en calculant les fonctions d'amplitude de diffusion de la matrice \mathbf{S} données d'une façon générale par :

$$\begin{aligned} \mathbf{S}(\theta_{inc}, \phi_{inc}, \theta_{sca}, \phi_{sca}) &= \sum_{nm'n'} i^{n'-n-1} (-1)^{m+m'} d_n d_{n'} \exp[i(m\phi_{sca} - m'\phi_{inc})] \\ &\left\{ [T_{mm'n'}^{11} \bar{C}_{mn}(\theta_{sca}) + T_{mm'n'}^{21} i \bar{B}_{mn}(\theta_{sca})] \bar{C}_{m'n'}^*(\theta_{inc}) + [T_{mm'n'}^{12} \bar{C}_{mn}(\theta_{sca}) + T_{mm'n'}^{22} i \bar{B}_{mn}(\theta_{sca})] \bar{B}_{m'n'}^*(\theta_{inc}) \right\} \end{aligned} \quad (\text{II.3.51})$$

Ce calcul nécessite de moyenner sur toutes les orientations de l'angle polaire les termes de (II.3.51), ce qui fait

apparaître des produits de fonctions de Wigner du type : $d_{mm'}^n(\beta) d_{m'm'_1}^{n'}(\beta) = \sum_{n_1=-|n-n'|}^{n+n'} C_{nmn'm_1}^{n_1+m+m_1} C_{nm'n'm'_1}^{n_1+m'+m'_1} d_{m+m_1, m'+m'_1}^{n_1}(\beta)$

dans lesquels les coefficients C sont les coefficients de Clebsch-Gordan qui peuvent être efficacement calculés numériquement par des formules de récurrence bien connues, et en utilisant la relation d'orthogonalité :

$$\int_0^\pi d\beta \sin \beta d_{mm'}^n(\beta) d_{m'm'}^{n'}(\beta) = \delta_{nn'} \frac{2}{2n+1}, \quad \text{ce qui achève complètement la résolution du problème.}$$

Un aspect fondamental de l'approche T-matrice est que les éléments de la matrice de transition \mathbf{T} sont indépendants des champs incidents et diffusés et dépendent seulement de la forme, du paramètre de taille et de

l'indice de réfraction de la particule, aussi bien que de son orientation vis-à-vis du système de coordonnées. En conséquence, cette matrice n'a besoin d'être calculée qu'une seule fois et peut ensuite être utilisée pour quelque direction incidente ou diffusée que ce soit. Cette particularité est essentiellement à l'origine des excellents résultats obtenus en regard du temps calcul, comparé à l'approche classique Lorenz-Mie décrite précédemment. D'autre part, on montre aisément que dans le cas d'une particule sphérique, toutes les relations de l'approche T-matrice deviennent identiques à celles de l'approche Lorenz-Mie, ce qui fait que l'on peut considérer sans conteste qu'il s'agit d'une extension de cette théorie pour des particules non sphériques, y compris des particules composites (Mishchenko *et al.*, 1996).

Un code de calcul Fortran d'un intérêt considérable a été publié par Mishchenko et Travis (1998) et mis en libre accès sur le modèle de ce qui vient d'être présenté. Il permet d'accéder au calcul des efficacités, de la fonction de phase, du paramètre d'asymétrie g et des éléments de la matrice de Mueller pour des sphéroïdes, des cylindres, ou des particules de Tchebychev. Ce code a été très largement utilisé dans la suite de ce travail, d'une part pour vérifier les limites des approches théoriques proposées en terme de paramètre de taille, et ensuite pour comparer la validité des approximations qui ont été développées pour calculer les propriétés radiatives de particules du même type sans limitation de taille aucune.

3.3- Limite des Approches Théoriques Exactes pour les Applications Envisagées.

Bien qu'il en existe d'autres (Bohren et Huffman, 1983), les deux méthodes qui viennent d'être présentées sont sans conteste possible les deux plus utilisées pour calculer des propriétés radiatives de particules. La méthode historique de Lorenz-Mie pour des sphères est maintenant aisée à mettre en œuvre, d'où son succès et son utilisation grandissante pour traiter des particules comme des sphères équivalentes (ce qui amène à des erreurs très importantes comme nous le verrons plus loin). Nous avons vu cependant que cette approche est rapidement limitée lorsque l'on s'intéresse à d'autres formes de particules, et seules les formes cylindriques et sphéroïdales ont fait l'objet de développements conséquents. La méthode T-matrice, qui permet de mieux gérer des formes de particules de plus en plus variées et qui est réputée environ deux fois plus rapide, semble s'imposer aujourd'hui (Mishchenko *et al.*, 2000).

Néanmoins, au regard des applications que nous envisageons dans ce travail et des paramètres de taille concernés, ces approches rigoureuses présentent un défaut majeur. En effet, lorsque la taille des particules augmente, ainsi que leur asphéricité, elles conduisent toutes les deux à des problèmes de nos jours insolubles de précision et de temps calcul. Ce problème est très bien illustré pour le cas de sphéroïdes distribués au hasard (une des rares formes pour lesquelles on possède des solutions par les deux méthodes), en comparant les résultats d'Asano et Sato (1980) pour la méthode de séparation de variables, et de Mishchenko et Travis (1998) pour la méthode T-matrice. On peut trouver chez ces deux auteurs des calculs de paramètre de taille x_{eq} (en sphère équivalente en surface ou en volume, ce qui n'a pas grande incidence et qui demeure la grandeur la plus pratique pour comparer des particules relativement asphériques) maximum qu'il est possible d'atteindre avant que des problèmes de précision n'empêchent de trouver une solution aux simples calculs de sections efficaces. La difficulté augmente également avec l'indice de réfraction relatif, mais on trouve des valeurs comparables chez ces deux auteurs pour m_r environ égal à 1,3.

Concernant tout d'abord l'approche Lorenz-Mie, Asano et Sato (1980) atteignent respectivement pour des sphéroïdes allongés et aplatis avec des rapports R entre axe majeur et mineur de 5 (ce qui est faible pour de très nombreux micro-organismes) des valeurs maximales pour x_{eq} de 10 et 15.

Le même type de problème se produit pour la méthode T-matrice, car comme les éléments de la matrice \mathbf{Q} diffèrent de plusieurs ordres de grandeur, son inversion est un problème mal conditionné, et les erreurs de précision qui augmentent avec le paramètre de taille et l'asphéricité de la particule (le rapport R), rendent la méthode numérique divergente. Mishchenko et Travis (1998) tentent d'améliorer les résultats en utilisant une méthode plus performante pour l'inversion de la matrice \mathbf{Q} (uniquement disponible dans la bibliothèque commerciale NAG), et en travaillant en quadruple précision, ce qui nécessite le recours à un supercalculateur pour pallier alors les problèmes de temps calcul. Malgré tout, les valeurs maximales de x_{eq} atteintes par ces auteurs pour des sphéroïdes aplatis de même rapport $R = 5$ sont respectivement pour les trois méthodes de 7, 12, et 27. Il est à noter que ces valeurs diminuent pour des sphéroïdes allongés, et deviennent encore plus faibles pour des cylindres. D'autre part, on peut constater que l'efficacité des méthodes proposées par Mishchenko et Travis (1998) (qui sont réservées à des utilisateurs disposant de moyens calcul importants) apparaissent de moins

en moins efficaces quand l'asphéricité de la particule augmente (on gagne un facteur six pour $R = 2$, mais seulement un facteur deux pour $R = 20$ avec une valeur maximale de $x_{eq} = 3$ pour un sphéroïde allongé).

Ces limitations de paramètres de taille sont extrêmement problématiques pour envisager des applications à des calculs de propriétés radiatives de micro-organismes. En effet, le domaine de paramètres de taille (en sphère équivalente) pour des micro-organismes en suspension aqueuse s'étend grossièrement entre $\pi 4/3 \cdot [1-100]$, soit environ entre 4 ($2a_{eq} \cong \lambda$) et 400 avec des valeurs de R jusqu'à plus de 50, même s'il existe d'excellentes approximations (voir plus loin) pour les paramètres élevés supérieur à 100. Nous avons réalisé nos propres simulations pour des sphéroïdes allongés et des indices de réfraction relatifs plus proches de micro-organismes ($m_r = 1,04$) avec une distribution de tailles log-normale ($\sigma = 1,2$), à partir de la version de base du code T-matrice fourni par Mishchenko et Travis (1998). Les résultats sont consignés dans le tableau II.1, et montrent très clairement que dès que l'on s'écarte notablement de la sphère (ce qui est pourtant l'intérêt du code !), on est très vite limité en dehors de notre domaine d'application.

Rapport entre axe majeur et mineur R	3/2	2	3	5	10
Valeur maximale de x_{eq}	50	25	10	4	3

Tableau II.1 : Valeurs maximales du paramètre de taille en sphère équivalente en volume $x_{eq,v}$ en fonction du rapport d'asphéricité R , obtenues pour des sphéroïdes allongés d'indice relatif $m_r = 1,04$ avec une distribution de tailles log-normale ($\sigma = 1,2$), à partir du code T-matrice de Mishchenko et Travis (1998).

Ces restrictions rendent ce code quasiment inutilisable dans notre domaine d'intérêt, excepté pour les valeurs les plus faibles de x_{eq} pour lesquelles il servira de solution de référence, et nous obligent à envisager de développer des approximations pour les applications envisagées dans ce travail. Ce sera l'objet des deux prochaines parties pour lesquelles nous allons tout d'abord initier une comparaison générale pour des sphères permettant de choisir l'approximation la plus judicieuse qui sera par la suite développée pour des particules non sphériques.

4- Solutions Approchées pour des Particules Sphériques

4.1- Approximations de Sphères Composites et Polydispersées par des Solutions Exactes

4.1.1- Sphères Composites et Pseudo-homogènes, Cas des Micro-organismes

Comme cela a été présenté dans la deuxième partie de ce chapitre (paragraphe 2.1.2), il est assez rare d'avoir affaire à des particules homogènes. Ce n'est justement pas le cas pour des micro-organismes qui sont composés de structures présentant des indices de réfraction assez différents (membrane, paroi, cytoplasme, noyau, substances de réserve, mitochondries, chloroplastes, pigments, etc., pour ne citer que les plus représentatives). Nous nous limiterons dans ce paragraphe à l'étude du comportement diélectrique des micro-organismes (partie réelle de l'indice de réfraction), la prise en compte des pigments et de leur incidence sur la partie imaginaire de l'indice de réfraction fera l'objet d'un paragraphe dédié en fin de chapitre (paragraphe 6).

Compte tenu des difficultés discutées précédemment sur l'obtention de solutions rigoureuses pour une sphère composite à une inclusion centrée ou non, et sachant que le problème devient extrêmement ardu pour des particules asphériques composites (Mishchenko *et al.*, 1996), il n'est bien sûr pas envisageable d'espérer obtenir des solutions rigoureuses pour des micro-organismes quelconques, même dans le cas d'approximations. La voie

envisagée consiste alors à calculer des propriétés optiques moyennes qui sont censées refléter le comportement réel de la particule composite le mieux possible.

Il existe assez peu de données dans la littérature à ce propos, excepté les remarquables travaux de Wyatt (1968, 1970, 1972) qui cherchait à caractériser des micro-organismes procaryotes en fonction de la mesure d'une signature liée à la polarisation de la lumière diffusée par un échantillon (on peut sur ce point citer également Bickel *et al.*, 1976 ; qui caractérisent des mutants de la paroi de spores en mesurant le rapport $(F_{14}+F_{34})/(F_{11}+F_{31})$ en diffusion simple). Dans les articles précédents, Wyatt donne pour des procaryotes (*Bacillus* et *Staphylococcus*) des valeurs d'indices de réfraction pour le cytoplasme entre 1,35 et 1,4 (moyenne 1,365) et pour la membrane, entre 1,4 et 1,44 (moyenne 1,42). Il fournit également des valeurs pour des spores de *Bacillus* : environ 1,5 pour le cytoplasme, et entre 1,6 et 1,7 pour la paroi. Cet auteur considère donc un micro-organisme procaryote comme composé seulement de deux parties d'indices moyens : un cytoplasme et une membrane ou paroi extérieure. Ses données sont en excellent accord avec les mesures expérimentales et il semble qu'elles dépendent très peu du type de micro-organisme considéré. A partir de ses informations et mesures, on peut estimer que la fraction volumique moyenne f pour la partie cytoplasmique est d'environ 0,80 à 0,88 (Wyatt, 1970 et 1972). Si l'on utilise ces valeurs, il est alors possible de comparer ce que donnent les relations de composition développées au paragraphe 2.1.2 ; comme précisé alors, les quatre relations (II.2.7-10) donnent à peu de chose près la même moyenne de 1,38. On peut donc considérer l'indice de réfraction moyen d'un micro-organisme procaryote compris entre 1,37 et 1,39 sur la base de ces relations, ce qui est en excellent accord avec la valeur de 1,386 trouvée par techniques de micrographie par Ross et Billing (1957) pour des *Bacillus*.

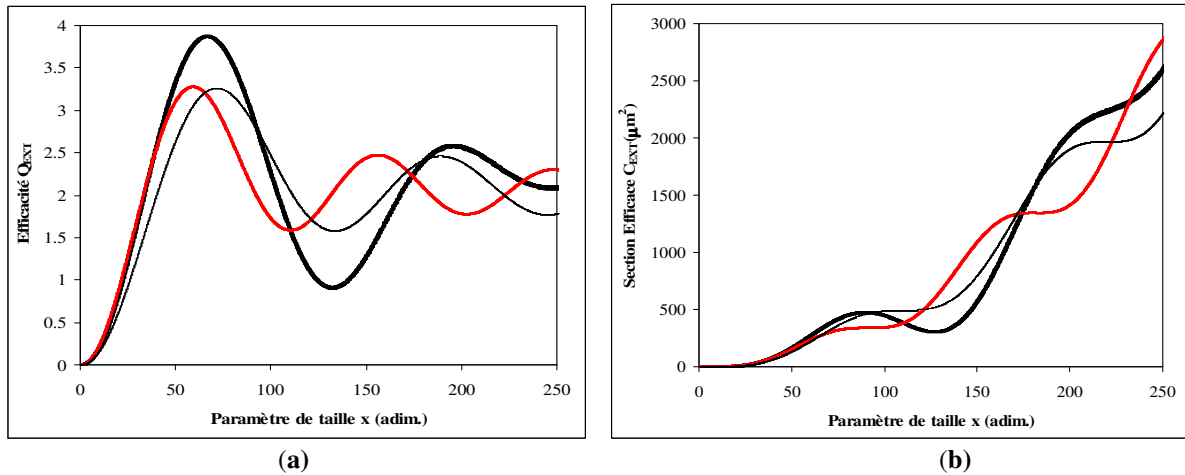


Figure II.4 : Évolution de l'efficacité d'extinction Q_{EXT} (a) et de la section efficace d'extinction C_{EXT} (b) pour une particule sphérique diélectrique en suspension dans l'eau ($n = 1,33$) composée d'une partie centrale ($f = 0,8$ et $n = 1,365$) et d'une partie externe ($n = 1,42$) en fonction du paramètre de taille x .

Calcul rigoureux (—) à partir des équations II.3.15 et 20 ; Calcul à partir d'une sphère homogène équivalente (—) en utilisant les relations II.2.7-10 pour l'estimation de l'indice moyen $n = 1,376$; Calcul par une sphère homogène équivalente avec valeur identifiée de $n = 1,368$ (—).

Néanmoins, il a déjà été mentionné que les formules de compositions (II.2.7-10) ne sont valables que si la taille des inclusions reste petite devant celle de la longueur d'onde considérée, ce qui n'est pas forcément le cas sur tout le domaine de tailles caractéristiques de micro-organismes. Ce problème est très bien illustré sur les figures II.4-a et b qui présentent la comparaison entre un calcul rigoureux de propriétés radiatives de sphères composites et des approximations par des sphères homogènes d'indices de réfraction moyens sur un large domaine de paramètre de taille. La figure II.4-a notamment montre effectivement que les relations théoriques sont excellentes jusqu'à un paramètre de taille d'environ $x = 50$ (vérifiant la restriction mentionnée), ce qui englobe bon nombre de micro-organismes, mais pour des valeurs de x supérieures, on observe un décalage entre les maxima et les minima qui peut amener des erreurs importantes. Pour des valeurs du paramètre de taille supérieures à 70, il est préférable de travailler avec une valeur moyenne obtenue par optimisation en minimisant l'écart avec la courbe de référence. Le résultat est alors bien meilleur comme le confirme la figure II.4-b des sections efficaces qui représentent les propriétés radiatives conduisant au calcul des coefficients d'absorption et

de diffusion des particules. Il peut cependant subsister des écarts importants pour certaines valeurs du paramètre de taille dans l'exemple choisi. Ces variations d'amplitude, correspondant particulièrement aux maxima et minima des oscillations de l'efficacité d'extinction, sont essentiellement dues aux phénomènes de résonances liés au fait que l'inclusion est centrée dans notre exemple. Si l'on traite le problème pour des inclusions non centrées (Ngo *et al.*, 1996), les différences s'atténuent, et deviennent quasi inexistantes si l'on rajoute un effet de lissage lié à une polydispersion des particules (voir paragraphe suivant).

Si l'étude précédente semble assez argumentée concernant des micro-organismes procaryotes, il n'en reste pas moins que l'on trouve très peu d'informations sur les indices de réfraction de micro-organismes eucaryotes qui ont été beaucoup moins étudiés. Il semble donc difficile pour le moment d'envisager l'utilisation de formules de composition dans ce cas, et on devra travailler, au moins dans un premier temps, à partir de mesures expérimentales. On peut malgré tout supposer, compte tenu des informations disponibles sur les spores, que les valeurs moyennes devraient être comprises entre 1,4 et 1,6.

4.1.2- Distribution de Tailles et Rayon Effectif

Comme cela a déjà été mentionné dans la partie précédente, la prise en compte d'une distribution de tailles de particules pour l'échantillon réel est un facteur important mais qui peut conduire à des temps calcul extrêmement longs (cent fois le temps calcul de la particule simple pour les paramètres de taille élevés), notamment pour le calcul de fonctions de phase de micro-organismes. Il est alors intéressant de pouvoir travailler avec une approximation de particules monodispersées équivalentes à partir d'un rayon effectif. Celui-ci a été défini par l'équation (II.2.43) qui correspond au rayon de Sauter $r_{eff} = a_{eff} = r_{32}$ et qui apparaît comme la meilleure façon de se passer du calcul d'une distribution de tailles (Van de Hulst, 1981). Comme on peut le constater sur la figure II.5-a sur laquelle on compare l'efficacité d'une sphère diélectrique avec une distribution de tailles log-normale et celle d'une sphère effective correspondante, l'approximation est loin d'être parfaite car la prise en compte de la distribution atténue fortement les oscillations, ce qui n'est jamais le cas d'une sphère monodispersée. Ce phénomène est d'autant plus marqué que l'indice de réfraction de la particule est élevé ou que la distribution est large, néanmoins on peut considérer que pour un micro-organisme, l'erreur commise ne dépasse pas 10-20% sur les sections efficaces en fonction de la valeur du paramètre de taille x .

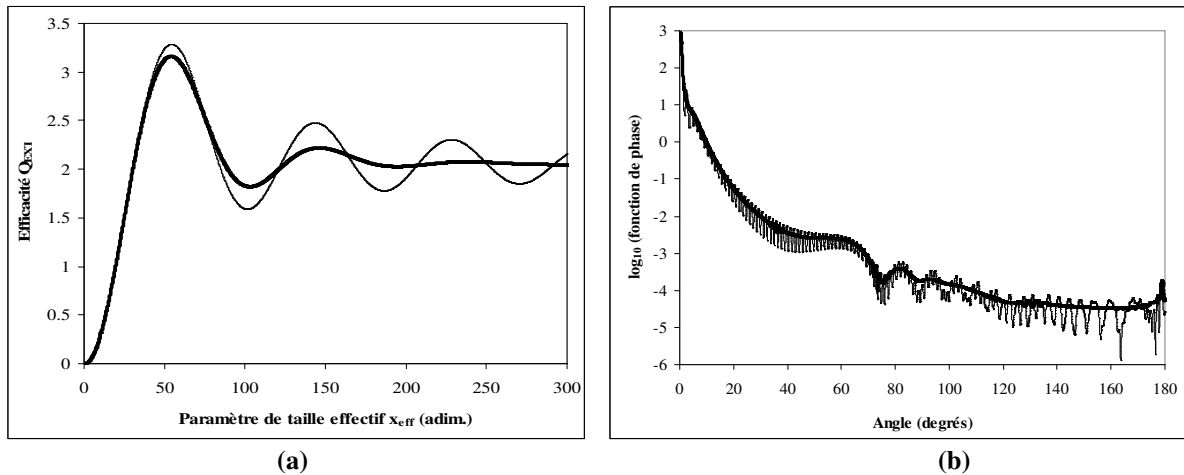


Figure II.5 : (a) Évolution de l'efficacité d'extinction Q_{EXT} pour des particules sphériques diélectriques polydispersées (indice $n = 1,38$) en suspension dans l'eau ($n = 1,33$) avec une distribution de tailles log-normale ($\sigma = 1,15$) en fonction du paramètre de taille x (—). Comparaison avec les efficacités calculées pour des particules monodispersées avec un paramètre de taille effectif $x_{eff} = x_{32}$ (—).

(b) Représentation de la fonction de phase en fonction de l'angle polaire $p(\Theta)$ pour des particules sphériques diélectriques polydispersées (indice $n = 1,38$) en suspension dans l'eau ($n = 1,33$) avec une distribution de tailles log-normale ($\sigma = 1,15$) et pour un paramètre de taille $x = 140$ (—). Comparaison avec la fonction de phase calculée pour des particules monodispersées de mêmes caractéristiques avec un paramètre de taille effectif $x_{eff} = x_{32} = 140$ (—).

Par contre, concernant la fonction de phase, l'approximation est bien meilleure comme on peut le voir sur la figure II.5-b sur laquelle on compare les résultats obtenus avec et sans distribution de tailles, mais pour un paramètre de taille effectif équivalent de la sphère monodispersée. Même en se plaçant à un paramètre de taille $x = 140$ qui correspond au plus grand écart observé sur les efficacités, on constate qu'en dehors d'un effet de lissage des résonances, il y a très peu de différence entre les deux approches. Ce résultat est confirmé par le calcul du paramètre d'asymétrie qui vaut $g = 0,9911$ pour les particules avec distribution de tailles ($\sigma = 1,15$) et $g = 0,9920$ pour la particule monodispersée effective. On peut donc considérer que l'approximation par une particule monodispersée de rayon effectif est une bonne approximation dans le cas du calcul des fonctions de phase, mais peut notablement s'écarter de la réalité pour le calcul des sections efficaces, ce qui n'est pas véritablement un souci car il est rare d'avoir des problèmes de temps calcul en polydispersé pour ces dernières.

Le problème de la particule équivalente avec une dimension caractéristique effective est un peu plus compliqué dans le cas asphérique, mais demeure assez simple si l'on a une symétrie de révolution pour la particule. On peut en effet exprimer alors le volume ou la surface de la sphère équivalente à partir de deux semi axes a et b (ou du rapport $R = a/b$) pour chaque géométrie considérée. Si l'on suppose que le rapport moyen R est conservé quelle que soit l'hypothèse, on utilisera comme valeur effective de l'axe a perpendiculaire à l'axe de symétrie de révolution, et à partir de (II.2.44) pour une distribution log-normale :

$$a_{eff} = \bar{a} \frac{r_{eff}}{\bar{r}_{eq}} = \bar{a} \exp\left[\frac{5}{2} \ln^2 \sigma\right] \quad (\text{II.4.1})$$

où σ sera déterminé à partir d'une distribution équivalente en volume σ_v ou en surface σ_s .

4.2- Approximations de Solutions pour des Sphères Pseudo-homogènes

Étant entendu que l'utilisation de données réelles moyennes comme l'existence d'une distribution de tailles ou bien la moyenne sur toutes les directions incidentes pour une particule asphérique distribuée au hasard contribue à atténuer les différences en supprimant les résonances ou en diminuant l'amplitude de variation des efficacités, nous avons décidé dans cette partie d'effectuer les comparaisons dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire pour des particules sphériques monodispersées.

4.2.1- Approximations pour les Petites et les Grandes Valeurs du Paramètre de Taille x

Le problème théorique de l'interaction entre une particule et un rayonnement est bien connu pour se simplifier grandement dans deux cas limite : le cas où la taille de la particule est très petite devant la longueur d'onde considérée (valeurs faibles du paramètre de taille x) conduisant à l'approximation de Rayleigh, et le cas inverse (grandes valeurs du paramètre de taille x) conduisant à l'approximation de l'optique géométrique. Un autre domaine d'approximation extrêmement important pour les applications aux micro-organismes, mais moins souvent considéré, est le cas où il existe un faible écart entre les indices de réfraction réels de la particule et de son milieu environnant, c'est-à-dire lorsque $m_r - 1 \rightarrow 0$. Ce dernier cas donne lieu à l'approximation de Rayleigh-Gans pour les faibles valeurs de x , et à l'approximation de diffraction anormale pour les valeurs de x plus grandes.

4.2.1.1- Optique Géométrique et Diffraction de Fraunhofer

Lorsque le paramètre de taille x devient grand (la valeur réelle pour l'approximation dépend des propriétés optiques de la particule, de sa forme et de la propriété recherchée), on peut aborder le problème de l'interaction du rayonnement avec une particule de façon simple et intuitive en considérant que la diffusion par la particule est la résultante des phénomènes de diffraction, réflexion et réfraction. Le premier phénomène peut

alors être quantifié de façon assez simple en appliquant les relations de diffraction de Fraunhofer près d'un objet opaque, et les deux derniers seront quantifiés par les règles classiques de l'optique géométrique (OG) à l'aide de la méthode dite de « tracé des rayons » à l'intérieur de la particule qui considère la transmission après 1, ..., n réflexions du rayon incident (Van de Hulst, 1981 ; Bohren et Huffman, 1983).

En réalité, la plupart des applications que nous envisageons ici avec des micro-organismes dans le domaine visible des longueurs d'onde présentent des paramètres de taille trop petits pour trouver un réel intérêt à développer plus avant cette méthode. Nous l'envisagerons cependant plus loin comme un cas limite de l'approximation de diffraction anormale, car elle peut présenter une alternative très raisonnable pour le calcul des fonctions de phase de certains microorganismes de taille importante, lorsque des problèmes de temps calcul apparaissent.

4.2.1.2- Approximation de Rayleigh-Gans

A l'opposé, cette approximation est valable lorsque le paramètre de taille est petit, et qui plus est si les propriétés optiques de la particule sont voisines de celle du milieu environnant, ce qui est bien sûr le cas des micro-organismes. Plus rigoureusement, les conditions d'application de l'approximation de Rayleigh-Gans (RG) qui est une extension de l'approximation de Rayleigh pour des valeurs plus élevées de paramètre de taille, sont les suivantes (en physique quantique, cette approximation est appelée approximation de Born) :

$$\begin{cases} |m_r - 1| \ll 1 \\ \hat{\rho} = 2x |m_r - 1| \ll 1 \\ \text{soit } a \ll \frac{\lambda}{|n_r - 1|} \text{ et } \kappa_r \ll 1 \end{cases} \quad (\text{II.4.2})$$

Ces critères ne permettent pas de définir une taille maximale d'application pour x indépendamment de l'indice de réfraction m_r de la particule, alors que pour de très faibles valeurs de x , on obtient bien les relations de Rayleigh valables quelles que soient les propriétés optiques de la particule (Van de Hulst, 1981 ; Bohren et Huffman, 1983) pour des efficacités $Q_{EXT} \ll 1$. Cependant, si l'on considère que les indices de réfraction réels de micro-organismes varient environ entre 1,38 et 1,55, un calcul assez simple à partir de (II.4.2), en considérant les longueurs d'onde du visible, conduit à un paramètre de taille maximum x_{max} respectivement de 15 et 3. Cette fourchette correspond à des micro-organismes de moins d'un à deux micromètres de diamètre ce qui restreint le domaine d'application de cette approximation à de très petits micro-organismes (Wyatt, 1968 et 1972).

On peut montrer (Bohren et Huffman, 1983) rigoureusement à partir d'une formulation intégrale du problème de diffusion que l'approximation de RG est obtenue si l'on approxime les champs à l'intérieur de la particule par les champs incidents. Ceci est vrai à condition que l'onde incidente ne soit que très peu réfléchi à l'interface milieu-particule (première condition de II.4.2) et qu'elle ne change que peu de phase et d'amplitude une fois dans la particule (deuxième condition de II.4.2). Le problème général de la diffusion se traite alors simplement en sommant la contribution de chaque élément de volume dV sur le volume V de la particule pour lequel il est facile de montrer (Van de Hulst, 1981) que l'on obtient une relation très générale pour les fonctions d'amplitude, quelle que soit la forme de la particule, du type :

$$\begin{Bmatrix} S_1(\Theta) \\ S_2(\Theta) \end{Bmatrix} = \frac{ik^3(m_r - 1)V}{2\pi} R(\theta, \phi) \begin{Bmatrix} 1 \\ \cos \Theta \end{Bmatrix} \quad (\text{II.4.3})$$

où $R(\theta, \phi) = \frac{1}{V} \iiint_V \exp(i\delta) dV$ est le facteur de forme pour la particule, et δ la phase de l'onde diffusée.

L'avantage de cette formulation est que les expressions de $R(\theta, \phi)$ en fonction de la géométrie de la particule s'établissent assez facilement, et qu'il est également assez aisé de généraliser la définition à des particules composites de formes quelconques (Bohren et Huffman, 1983). Pour une sphère homogène de rayon a , on montre par exemple que le facteur de forme vaut (Van de Hulst, 1981) :

$$R(\theta, \phi) = G(u) = \sqrt{\frac{9\pi}{2u^3}} J_{3/2}(u) \quad (\text{II.4.4})$$

$$u = 2x \sin \frac{\theta}{2}$$

ce qui conduit aux expressions finales nécessaires au calcul des propriétés radiatives :

$$\begin{cases} S_1(\theta) \\ S_2(\theta) \end{cases} = i x^3 (m_r - 1) \sqrt{\frac{2\pi}{u^3}} J_{3/2}(u) \begin{cases} 1 \\ \cos \theta \end{cases}$$

$$F_{11}(\theta) = \frac{2x^6}{9} |m_r - 1|^2 G^2(u) (1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{II.4.5})$$

$$p(\theta) = \frac{2x^4}{9\pi Q_{SCA}} |m_r - 1|^2 G^2(2x \sin \frac{\theta}{2}) (1 + \cos^2 \theta)$$

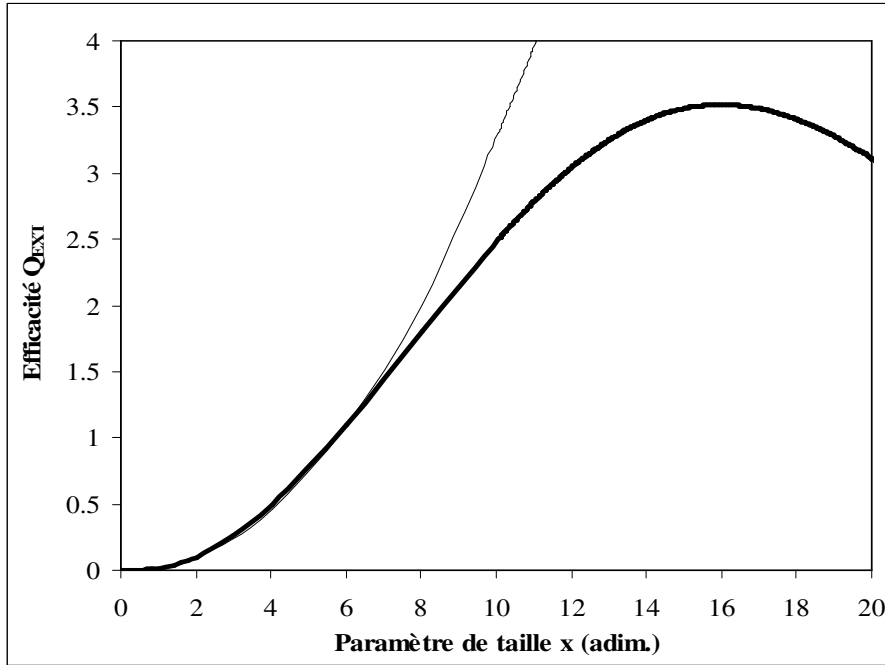


Figure II.6 : Évolution de l'efficacité d'extinction ou de diffusion $Q_{EXT} = Q_{SCA}$ pour des particules sphériques diélectriques monodispersées (indice $n = 1,50$) en suspension dans l'eau ($n = 1,33$) en fonction du paramètre de taille x . Comparaison entre les valeurs exactes (—) et les valeurs données par l'approximation de Rayleigh-Gans à partir des équations II.4.6-7 (- -).

L'efficacité de diffusion Q_{SCA} qui est une grandeur intégrale se met donc sous la forme :

$$Q_{SCA} = |m_r - 1|^2 \varphi(x)$$

$$\text{où } \varphi(x) = \frac{4}{9} x^4 \int_0^\pi G^2(2x \sin \frac{\theta}{2}) (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{II.4.6})$$

Rayleigh a montré que cette intégrale s'exprimait par :

$$\varphi(x) = \frac{5}{2} + 2x^2 - \frac{\sin 4x}{4x} - \frac{7}{16x^2}(1 - \cos 4x) + \left(\frac{1}{2x^2} - 2\right) \left[\gamma + \ln 4x - Ci(4x)\right] \quad (\text{II.4.7})$$

où γ est la constante d'Euler et Ci est l'intégrale cosinus donnée par $Ci(x) = -\int_x^\infty \frac{\cos u}{u} du$. Il est alors aisé de vérifier que la limite de la fonction pour x très petit conduit bien à l'approximation connue de Rayleigh $Q_{SCA} = \frac{32}{27} |m_r - 1|^2 x^4$, et qu'à l'opposé, pour x grand, on obtient $Q_{SCA} = 2 |m_r - 1|^2 x^2 = \frac{1}{2} |\hat{\rho}|^2$, où $\hat{\rho}$ est donné par les équations II.2.1 et 5.

Comme on peut en juger, cette approximation est assez simple à mettre en oeuvre et l'approche présentée ici pour une sphère se généralise à des cylindres ou des disques (Van de Hulst, 1981 ; Bohren et Huffman, 1983), voir même à des sphéroïdes (Wyatt, 1968), mais elle présente l'inconvénient majeur d'être limitée aux plus petites tailles de micro-organismes. Ce problème est illustré sur la figure II.6 où l'on compare les valeurs exactes d'efficacité de sphères diélectriques en fonction du paramètre de taille aux valeurs issues de l'approximation RG. Le résultat montre clairement que pour l'indice de particule choisi ($n = 1,5$), les valeurs approchées divergent nettement pour un paramètre de taille compris entre 6 et 8 (correspondant à une efficacité environ égale à 1) comme annoncé plus haut, et ceci en raison de l'évolution en x^2 prévue par la limite de l'expression (II.4.6). Néanmoins, pour des valeurs plus faibles de x , l'approximation est excellente et si l'on se trouve dans le bon domaine, on ne doit pas négliger l'apport potentiel de cette approche. Celle-ci a d'ailleurs été utilisée avec succès par Wyatt (1968, 1970, et 1972) pour caractériser des bactéries comme *Bacillus* et *Staphylococcus* à partir de mesures angulaires de diffusion.

4.2.2- Approximation de Diffraction Anomale

Cette approximation, dont le nom adopté ici a été initialement proposé par Van de Hulst (1981) au début des années 50 est également connue en physique quantique sous le nom d'approximation de diffusion aux petits angles ou approximation de Schiff (1956). Si l'approximation précédente de Rayleigh-Gans était valable pour des paramètres de taille x petits, le cas limite où l'indice de réfraction complexe m_r tend vers 1 présente aussi des simplifications intéressantes, quoi que différentes, pour les grandes valeurs de x . Les conditions d'application de cette approximation sont donc les suivantes :

$$\boxed{\begin{array}{l} |m_r - 1| \rightarrow 0 \text{ ou } |m_r - 1| \ll 1 \text{ et } x \gg 1 \\ \text{soit } n_r - 1 \ll 1 \text{ et } \kappa_r \ll 1, \text{ mais } \rho \text{ quelconque} \end{array}} \quad (\text{II.4.8})$$

En pratique, nous allons vérifier que, de la même façon que l'approximation RG semble valable jusqu'à ρ environ égal à 1, la valeur minimale du paramètre de taille x_{min} à partir de laquelle l'approximation de diffraction anormale (DA) s'applique est environ 1, en fonction de l'indice de réfraction.

4.2.2.1- Cas Général

Lorsque l'on s'intéresse à des particules dont l'indice relatif tend vers 1, c'est-à-dire à des particules peu réfringentes, il est possible de négliger alors le phénomène de réflexion (le coefficient de réflexion de Fresnel tend vers zéro). De plus, si l'on considère que le paramètre de taille x est suffisamment grand, il est possible de traiter la réfraction par le tracé d'un rayon dans la particule (optique géométrique) qui ne subira pas de déviation puisque l'indice relatif tend vers 1 (figure II.7). Ainsi, le champ au point P derrière une sphère de section géométrique $G = \pi a^2$ (figure II.7) n'est pas modifié en amplitude, mais seulement en phase. Le trajet dans la sphère d'indice m_r est $2a \sin \tau$, donc le déphasage en P est $2a \sin \tau (m_r - 1) 2\pi/\lambda = \rho \sin \tau$. Le terme $\rho = 2x (m_r - 1)$ correspond donc au déphasage d'un rayon qui traverse la sphère en son centre ($\tau = \pi/2$). En un point de l'ombre portée par la section géométrique sur le plan xy , le champ qui détermine l'onde diffusée est la somme d'un terme réfracté $\exp(-i\rho \sin \tau)$ et d'un terme constant diffracté qui vaut 1.

Si dans un premier temps on ne s'intéresse qu'à la direction incidente $\Theta = 0$ (ce qui conduira aux définitions des efficacités et des sections efficaces d'extinction et d'absorption), on est amené à évaluer l'intégrale $A(\Theta = 0)$, qui, à une constante près que l'on définira plus loin, permet de donner la fonction

d'amplitude $S(\Theta = 0)$, conduisant aux efficacités d'extinction à partir de $\text{Re}\{A(0)\}$. Cette intégrale vaut donc, compte tenu de ce qui vient d'être dit :

$$A(\Theta = 0) = \iint [1 - \exp(-i\rho \sin \tau)] dx dy \quad (\text{II.4.9})$$

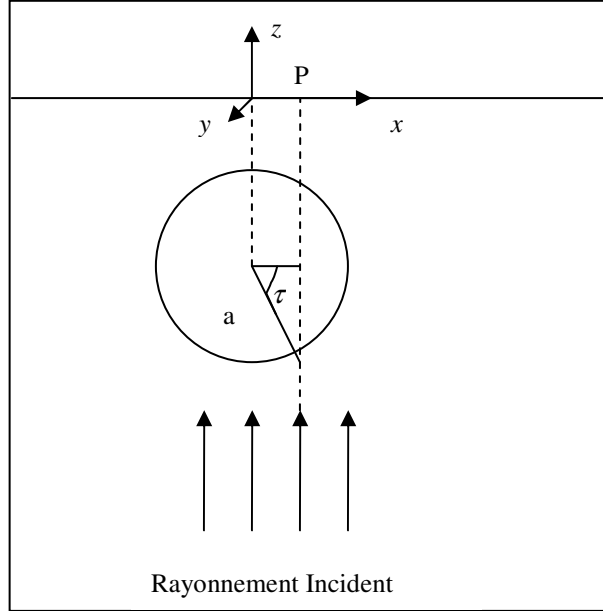


Figure II.7 : Approximation de diffraction anormale (DA)

Lorsque l'on utilise des coordonnées polaires à l'intérieur du cercle projeté (figure II.7), on a $x = \cos \tau$ et $y = \sin \tau$, ce qui donne, en posant $\gamma = \pi/2 - \tau$:

$$A(0) = \int_0^{\pi/2} [1 - \exp(-i\rho \cos \gamma)] \sin \gamma \cos \gamma d\gamma \quad (\text{II.4.10})$$

Notons que si le milieu est conducteur, on doit redéfinir le déphasage ρ (éq. II.2.5) comme un nombre complexe $\hat{\rho}$ vérifiant :

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= 2x(m_r - 1) = \rho(1 - i \tan \beta) \\ \tan \beta &= \frac{\kappa_r}{n_r - 1} \end{aligned} \quad (\text{II.4.11})$$

et qui est à utiliser dans le calcul de $A(0)$ via l'équation (II.4.10).

Pour généraliser maintenant le raisonnement aux grandeurs angulaires dépendant de Θ , on utilise le principe de Huygens qui permet de définir la diffraction de Fraunhofer et qui consiste à calculer le rayonnement diffusé par une ouverture ayant la même forme que l'obstacle. On doit alors introduire la dépendance en Θ et Φ . L'azimut Φ est introduit en posant les coordonnées polaires sphériques $\xi = x \cos \Phi$ et $\eta = x \sin \Phi$, définissant le nouvel élément de surface projetée $d\xi d\eta = a^2 \cos \tau d(\cos \tau) d\Phi$. La dépendance en Θ (dans le plan xz ou $\xi\xi$) est alors obtenue en rajoutant le terme harmonique $\exp(-ik\xi\Theta)$, ou encore $\exp(-iz \cos \tau \cos \Phi)$ en posant $z = x\Theta$. Une expression générale pour la nouvelle intégrale angulaire $A(\Theta)$ est donc :

$$A(\Theta) = \iint [1 - \exp(-i\rho \sin \tau)] \exp(-iz \cos \tau \cos \Phi) \cos \tau d(\cos \tau) d\Phi \quad (\text{II.4.12})$$

dont on peut aisément évaluer le terme en Φ (qui définit la diffraction de Fraunhofer) sachant que $\int_0^{2\pi} \exp(-iz \cos \tau \cos \Phi) d\Phi = 2\pi J_0(z \cos \tau)$ ce qui conduit de façon générale pour un conducteur, à l'aide du changement de variable déjà utilisé, à l'expression finale :

$$A(\Theta) = A(\hat{\rho}, z) = \int_0^{\pi/2} [1 - \exp(-i\hat{\rho} \cos \gamma)] J_0(z \sin \gamma) \sin \gamma \cos \gamma d\gamma$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k 2^{k-2} z^{2k}}{\Gamma(1+k) \Gamma(2+k)}$$

$$+ \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k 2^{-2k} z^{2k}}{\Gamma(1+k)} \left[\rho \frac{\sqrt{\pi}}{4} (\tan \beta + i) \frac{{}_0F_1\left(\frac{5}{2} + k; -\left[\frac{\rho(1-i \tan \beta)}{2}\right]^2\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{2} + k\right)} - \frac{{}_1F_2\left(1; \frac{1}{2}, 2+k; -\left[\frac{\rho(1-i \tan \beta)}{2}\right]^2\right)}{2\Gamma(2+k)} \right]$$
(II.4.13)

où la fonction hypergéométrique généralisée de Barnes ${}_pF_q$ se calcule par la série :

$${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\prod_{j=1}^p (a_j)_k x^k}{\prod_{j=1}^q (b_j)_k k!}$$

avec $(a)_k$ le symbole de Pochhammer défini par $(a)_k = \frac{\Gamma(a+k)}{\Gamma(a)} = a(a+1)\dots(a+k-1)$; $\Gamma(x)$ étant la fonction gamma. On obtient alors l'expression suivante :

$${}_pF_q(a_1, \dots, a_p; b_1, \dots, b_q; x) = 1 + \frac{a_1 a_2 \dots a_p}{b_1 b_2 \dots b_q} \frac{x}{1!} + \frac{a_1 a_2 \dots a_p (a_1+1)(a_2+1)\dots(a_p+1)}{b_1 b_2 \dots b_q (b_1+1)(b_2+1)\dots(b_q+1)} \frac{x^2}{2!} + \dots$$

L'équation (II.4.13) donne notamment accès au calcul de la fonction de phase à partir de $\text{Re}\{A(\Theta)\}$ et $\text{Im}\{A(\Theta)\}$ qui pourront être évaluées numériquement ou analytiquement à l'aide de logiciels de calcul symbolique. En effet, il est facile de montrer (Van de Hulst, 1981) que les fonctions d'amplitude $S_1(\Theta)$ et $S_2(\Theta)$ ont, dans le cadre de l'approximation DA, la même valeur égale à :

$$S_1(\Theta) = S_2(\Theta) = x^2 A(\rho, z) \quad (\text{II.4.14})$$

ce qui montre que l'on peut se contenter d'un traitement de la fonction d'onde scalaire (autre nom parfois donné à l'approximation DA) et qui complète le problème.

L'obtention de relations d'usage pour les efficacités et sections efficaces de sphères dans le cas de l'approximation DA est donc liée à l'évaluation de l'équation (II.4.10) ; dans ce cas, en posant $w = i\hat{\rho}$, il est facile de montrer que cette intégrale se met sous la forme :

$$K(w) = \frac{1}{2} + \frac{\exp(-w)}{w} + \frac{\exp(-w) - 1}{w^2} \quad (\text{II.4.15})$$

qui conduit directement, à partir des définitions (II.2.27 et 32) et de (II.4.14), à l'expression de l'efficacité d'extinction de la particule $Q_{EXT} = 4 \text{Re}\{K(i\hat{\rho})\} = 4 \text{Re}\{K(i\rho + \rho \tan \beta)\}$, soit :

$$Q_{EXT} = 2 - 4 \exp(-\rho \tan \beta) \frac{\cos \beta}{\rho} \sin(\rho - \beta) - 4 \exp(-\rho \tan \beta) \left(\frac{\cos \beta}{\rho}\right)^2 \cos(\rho - 2\beta) + 4 \left(\frac{\cos \beta}{\rho}\right)^2 \cos(2\beta)$$
(II.4.16)

dont la limite quand $\rho \rightarrow \infty$ est bien égale à 2. De la même façon, en remarquant que la partie imaginaire du déphasage complexe $\hat{\rho}$ est égale à $2x\kappa_r$, correspondant à la décroissance de l'amplitude par absorption, il est facile de montrer que la fraction d'énergie issue d'un rayon incident et qui est absorbée dans la sphère conductrice vaut $1 - \exp(-4x\kappa_r \sin \tau)$, ce qui conduit alors, par intégration sur tous les rayons incidents, à une intégrale K du même type, avec $\rho'' = 4x\kappa_r = 2\rho \tan \beta$:

$$Q_{ABS} = 2 K(\rho'') = 1 + \frac{2 \exp(-2\rho \tan \beta)}{2\rho \tan \beta} + \frac{2 [\exp(-2\rho \tan \beta) - 1]}{4\rho^2 \tan^2 \beta} \quad (\text{II.4.17})$$

dont la limite vaut 1 (réflexion négligeable), et qui permet d'accéder à Q_{SCA} par différence. Remarquons alors que pour la valeur limite $\rho \rightarrow 0$, on obtient aisément (Van de Hulst, 1981) :

$Q_{SCA} = Q_{EXT} - Q_{ABS} = \frac{1}{2} \rho^2 (1 + \tan^2 \beta) = \frac{1}{2} |\hat{\rho}|^2$ qui est en parfait accord avec la limite obtenue pour de grands paramètres de taille x dans le cadre de l'approximation RG. Enfin, dans le cas d'une particule diélectrique ($\beta = 0$), l'expression (II.4.16) se simplifie pour donner :

$$Q_{EXT} = Q_{SCA} = 2 - 4 \frac{\sin \rho}{\rho} + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos \rho) \quad (\text{II.4.18})$$

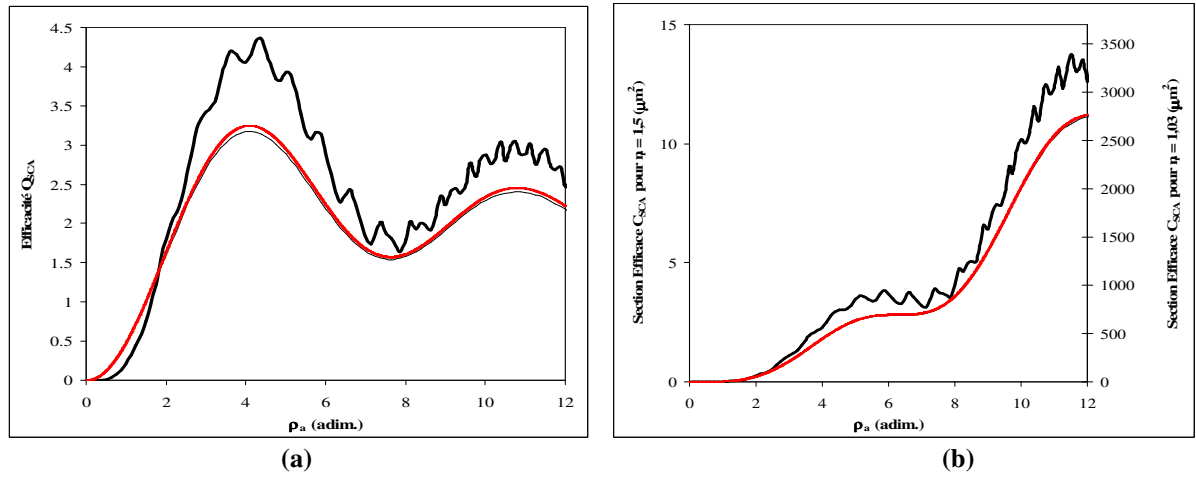


Figure II.8 : Tracé exact des efficacités Q_{SCA} (a) et des sections efficaces C_{SCA} (b) en fonction du déphasage ρ pour des particules sphériques diélectriques (éqs. II.3.12 et 16-17) d'indices de réfraction relatifs $n_r = 1,50$ (—) et $n_r = 1,03$ (—). Comparaison avec la solution donnée par l'approximation de diffraction anormale (—) pour $n_r = 1 \pm \varepsilon$ (éq. II.4.18).

Le résultat de l'approximation DA sur le calcul des efficacités et des sections efficaces est sommairement décrit sur les figures II.8 et 9. On a tout d'abord comparé l'approximation pour une particule diélectrique avec un indice proche de celui du milieu environnant (indice relatif $n_r = 1,03$), puis à l'extrême, pour une particule avec un indice relatif élevé ($n_r = 1,5$). Il apparaît clairement (fig. II.8) que dans le premier cas, l'approximation est excellente dès une valeur de déphasage ρ d'environ 0,05. Par contre, pour la particule plus réfringente, le déphasage doit être supérieur à 1,5 pour avoir une estimation correcte des facteurs recherchés, et selon les cas, l'erreur peut alors atteindre 30%. Néanmoins, dans les deux cas, la valeur minimale du paramètre de taille x_{min} correspondant au domaine de validité (indépendamment de l'indice) est bien environ égale à 1. Si la valeur d'indice relatif $n_r = 1,5$ citée par Van de Hulst (1981) comme limite d'application de l'approximation DA apparaît peut-être un peu optimiste au regard de la figure II.8, il n'en reste pas moins que cette approximation apparaît d'une redoutable efficacité pour des indices plus faibles. Notamment, si l'on considère une valeur

maximale pour un micro-organisme d'environ $n_r = 1,2$, il semble possible d'espérer une estimation meilleure que 10% dans tout le domaine de déphasage intéressant, couvrant ainsi une partie du domaine de l'approximation RG pour les petits micro-organismes, et jusqu'aux valeurs les plus élevées du paramètre de taille. La figure II.9 confirme que pour une particule absorbante de faible indice relatif $m_r = 1,03 - 0,0075 i$, l'approximation DA est quasi parfaite à la fois pour les grandeurs d'extinction que d'absorption.

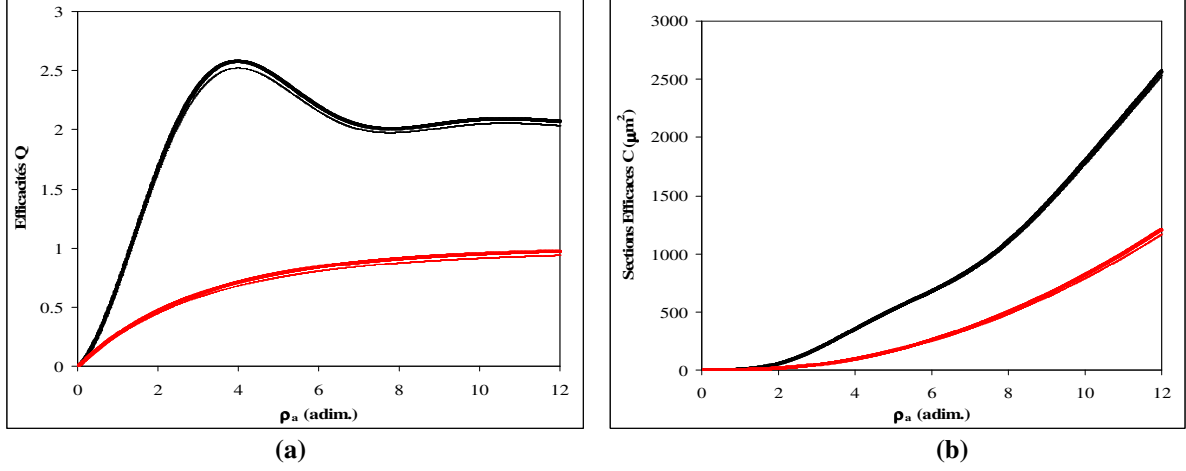


Figure II.9 : Tracé exact des efficacités Q (a) et des sections efficaces C (b) pour l'extinction (—) et l'absorption (—) en fonction du déphasage ρ pour une particule sphérique absorbante (éqs. II.3.12 et 14-17) d'indice de réfraction relatif $m_r = 1,03 - 0,0075 i$. Comparaison avec la solution donnée par l'approximation de diffraction anormale (— et —) avec $\tan \beta = 0,24$ (éqs. II.4.16-17).

L'utilisation de l'approximation DA pour le calcul de la fonction de phase nécessite également d'être validée dans le domaine des paramètres de taille correspondant au monde microbien. A partir des définitions générales du paragraphe 2.2 (éq. II.2.25 et 34) et de la relation donnant les fonctions d'amplitude (éq. II.4.14), il est facile d'établir que la fonction de phase est donnée par :

$$p(\Theta) = \frac{x^2 |A(\hat{\rho}, z)|^2}{\pi Q_{SCA}} \quad (\text{II.4.19})$$

$$\text{avec : } |A|^2 = [\text{Im}\{A\}]^2 + [\text{Re}\{A\}]^2 \quad (\text{II.4.20})$$

Les parties réelles et imaginaires de $A(\Theta)$ peuvent être calculées analytiquement à partir de l'éq. II.4.13 en utilisant un logiciel de calcul symbolique, ou numériquement, en utilisant l'éq. II.4.11 pour obtenir :

$$\text{Im}\{A\} = \int_0^{\pi/2} \sin(\rho \cos \gamma) \exp(-\rho \tan \beta \cos \gamma) J_0(z \sin \gamma) \sin \gamma \cos \gamma d\gamma \quad (\text{II.4.21})$$

$$\text{Re}\{A\} = \int_0^{\pi/2} [1 - \cos(\rho \cos \gamma) \exp(-\rho \tan \beta \cos \gamma)] J_0(z \sin \gamma) \sin \gamma \cos \gamma d\gamma \quad (\text{II.4.22})$$

Si l'on se restreint au cas d'un diélectrique, les expressions précédentes se simplifient en éliminant le facteur d'amortissement exponentiel ($\tan \beta = 0$), et l'on obtient alors des solutions analytiques simples à partir des relations II.4.21-22 :

$$\text{Re}\{A\} = \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k 2^{-2k} z^{2k} \left[1 - {}_1F_2 \left(1; \frac{1}{2}, 2+k; -\left(\frac{\rho}{2}\right)^2 \right) \right]}{\Gamma(1+k) \Gamma(2+k)} \quad (\text{II.4.23})$$

et

$$\text{Im}\{A\} = 2\rho \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k z^{2k} {}_0F_1 \left(\frac{5}{2} + k; -\left(\frac{\rho}{2}\right)^2 \right) \frac{(1+k)}{\Gamma(4+2k)} \quad (\text{II.4.24})$$

qui se trouve être la deuxième intégrale de Sonine avec $n = \frac{1}{2}$ et $m = 0$, soit en utilisant la fonction de Riccati-Bessel de première espèce :

$$\begin{aligned} \text{Im}\{A\} &= \frac{\rho}{y^2} \psi_1(y) \\ y &= \sqrt{\rho^2 + z^2} \end{aligned} \quad (\text{II.4.25})$$

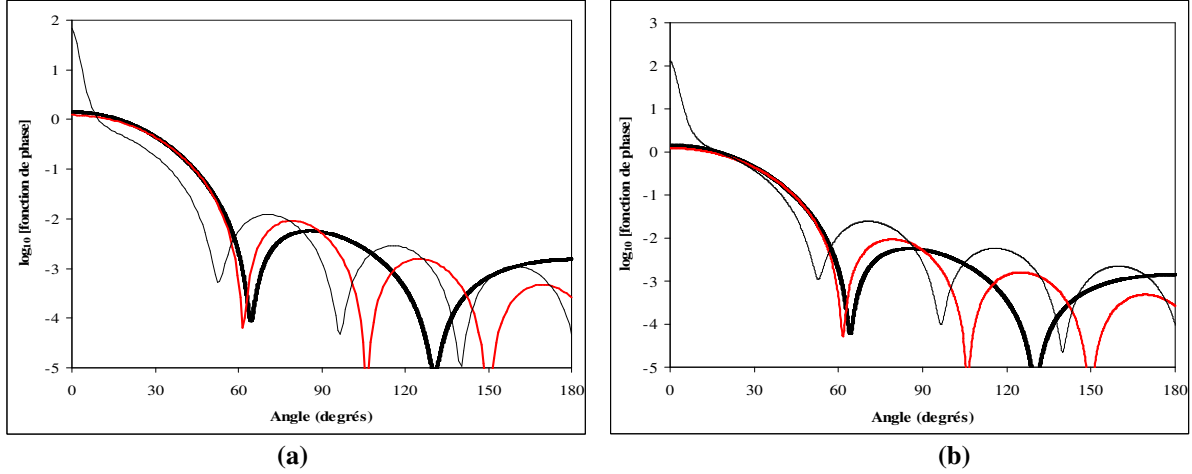


Figure II.10 : Comparaison du tracé des fonctions de phase pour une particule sphérique diélectrique d'indice $n_r = 1,03$ (a) et pour une particule légèrement absorbante d'indice $m_r = 1,03 - 0,0075 i$ (b) en fonction de l'angle Θ

dans le cas d'un déphasage $\rho = 0,2$ (x environ égal à 4). La solution exacte (—) est calculée à l'aide de la théorie de Lorenz-Mie (éqs. II.2.25 et 34); elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (—) (éqs. II.4.19-22), et par l'approximation DA à laquelle on a ajouté l'approximation de l'optique géométrique et de la diffraction de Fraunhofer (—).

De façon à discuter le domaine de validité de l'approximation DA pour la fonction de phase, des tracés comparatifs ont été réalisés dans une large gamme de paramètre de taille x , à la fois pour un faible déphasage (figure II.10) $\rho = 0,2$ (correspondant environ à un paramètre de taille $x = 4$) et un fort déphasage (figure II.11) $\rho = 6$ (correspondant environ à un paramètre de taille $x = 120$). Pour chaque cas on a comparé la fonction de phase d'une particule diélectrique d'indice $n_r = 1,03$ et d'une particule absorbante d'indice $m_r = 1,03 - 0,0075 i$. On constate que dès les faibles paramètres de taille (figure II.10), la correspondance est quasi parfaite entre 0 et 90°, même si des décalages apparaissent ensuite, entre 90 et 180° alors que la valeur de la fonction de phase est très faible. Pour des valeurs élevées de x (figure II.11), l'accord est très bon sur tout le domaine, à la fois en amplitude et en localisation de pics, ce qui n'est guère surprenant car on remplit alors complètement les conditions de l'approximation DA (II.4.8). Le bon accord obtenu dans toute la gamme de paramètres de taille, à la fois pour une particule diélectrique ou conductrice, entre 0 et 90° est un point primordial, car c'est dans cette zone que les valeurs de la fonction de phase sont élevées et donc qu'il est important d'avoir une bonne

approximation. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 3, lorsque nous détaillerons les méthodes numériques de résolution de l'équation des transferts radiatifs, car la quasi-totalité des auteurs utilise alors des approximations de la fonction de phase par des polynômes de Legendre qui, bien qu'étant pertinentes à 0° et entre 90 et 180° , présentent de grandes faiblesses dans le domaine requis entre 0 et 90° , ce qui conduit à d'importantes erreurs de calcul. On peut donc considérer que l'approximation DA est un excellent outil d'approximation (toujours mieux que 10%) pour des particules dont l'indice de réfraction relatif reste inférieur à 1,2 et des valeurs de déphasage variant de 0,1 à l'infini, ce qui représente à peu près toute la variété du monde microbien.

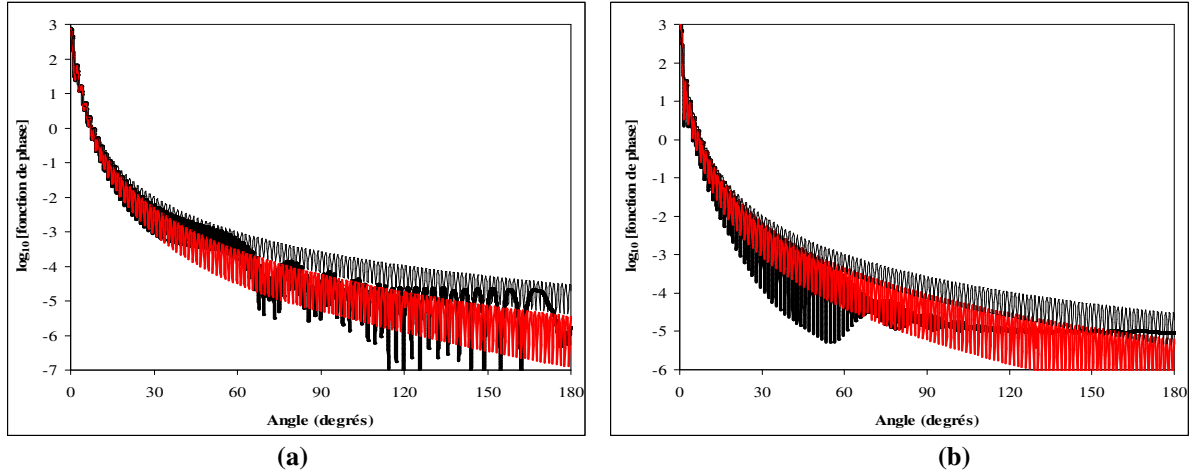


Figure II.11 : Comparaison du tracé des fonctions de phase pour une particule sphérique diélectrique d'indice $n_r = 1,03$ (a) et pour une particule légèrement absorbante d'indice $m_r = 1,03 - 0,0075 i$ (b) en fonction de l'angle Θ dans le cas d'un déphasage $\rho = 6$ (x environ égal à 120). La solution exacte (—) est calculée à l'aide de la théorie de Lorenz-Mie (éqs. II.2.25 et 34) ; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (- -) (éqs. II.4.19-22), et par l'approximation DA à laquelle on a ajouté l'approximation de l'optique géométrique et de la diffraction de Fraunhofer (—).

4.2.2.2- Optique Géométrique et Diffraction de Fraunhofer pour la Fonction de Phase

Le calcul des propriétés angulaires de particules comme la fonction de phase étant de loin celui qui pose le plus de problèmes de temps machine, et ce d'autant plus que le paramètre de taille est élevé, il est important dans ces cas de rechercher une approximation réaliste supplémentaire. Nous avons déjà mentionné plus haut que lorsque le paramètre de taille de la particule devenait grand, il était possible d'utiliser l'approximation de l'optique géométrique. En réalité, cette approximation ne donne pas de bons résultats pour les sections efficaces de micro-organismes, mais peut être envisagée pour simplifier grandement le calcul de la fonction de phase dans le cas de micro-organismes de taille importante devant la longueur d'onde. Nous envisageons donc ici cette approximation comme un cas limite de l'approximation DA lorsque le paramètre de taille devient grand. Il est dans ce cas possible de considérer que la diffusion par la particule est séparable et devient la somme d'un terme correspondant à un rayonnement transmis par réfraction et réflexion donné par l'optique géométrique et prépondérant aux grands angles Θ , et d'un terme de rayonnement diffracté donné par la diffraction de Fraunhofer, prépondérant pour les petits angles Θ . On se référera donc dans la suite à cette approximation sous le nom de DAFOG (diffraction anormale Fraunhofer optique géométrique).

Dans le cas de la diffraction de Fraunhofer, on considère l'interaction du rayonnement avec un cercle opaque de surface πa^2 , c'est-à-dire indépendant des propriétés optiques de la particule. Les développements asymptotiques des harmoniques sphériques des solutions générales conduisent alors aisément (Van de Hulst, 1981) à la relation suivante pour les fonctions d'amplitude :

$$S(\Theta) = \int_0^x (n+1/2) J_0\{(n+1/2)\Theta\} dn = x^2 \frac{J_1(x\Theta)}{x\Theta} \quad (\text{II.4.26})$$

ce qui conduit immédiatement, avec les notations précédentes à l'expression de la fonction de phase liée à la diffraction $p_{DIF}(\Theta)$:

$$p_{DIF}(\Theta) = \frac{|S(\Theta)|^2}{\pi x^2 Q_{SCA}} = \frac{[J_1(z)]^2}{\pi Q_{SCA} \Theta^2} \quad (\text{II.4.27})$$

dont la valeur particulière pour $\Theta = 0$ est $p_{DIF}(\Theta) = x^2/(4\pi Q_{SCA})$ et qui est bien toujours une fonction seule du paramètre de taille.

Par opposition, la contribution liée à la réfraction dépend bien sûr des propriétés optiques de la particule. On montre (Van de Hulst, 1981) qu'à partir de la méthode de tracé des rayons de l'optique géométrique, combinée à l'approximation DA, les fonctions d'amplitude pour une particule légèrement absorbante se mettent alors sous la forme :

$$S(\Theta) = -\frac{x^2}{\hat{\rho} \left[1 + \frac{z^2}{\hat{\rho}^2}\right]} i \exp\left[-\frac{i\hat{\rho}}{\sin \tau}\right] \quad (\text{II.4.28})$$

La partition en parties réelle et imaginaire de cette expression est assez fastidieuse, mais on arrive à l'expression de la fonction de phase liée à la réfraction et à la réflexion $p_{TRANS}(\Theta)$ avec les notations conventionnelles et en posant $\mu = \rho/2x = (n_r - 1)$ sous la forme générale :

$$p_{TRANS}(\Theta) = \frac{|S(\Theta)|^2}{\pi x^2 Q_{SCA}} = \left[\pi Q_{SCA} \left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\} \right]^{-1} \quad (\text{II.4.29})$$

qui se simplifie pour un diélectrique avec $\tan \beta = 0$ en :

$$p_{TRANS}(\Theta) = \frac{4\mu^2}{\pi Q_{SCA} (4\mu^2 + \Theta^2)^2} \quad (\text{II.4.30})$$

Dans les deux cas, on constate de façon surprenante que le résultat final ne dépend pas du paramètre de taille, et que la fonction obtenue montre que la diffusion est concentrée dans un lobe focalisé autour de la direction incidente, d'autant plus étroit que μ est petit.

L'approximation DAFOG permet donc d'obtenir des expressions simples pour la fonction de phase de particules de grande taille devant la longueur d'onde considérée, par combinaison des deux phénomènes précédemment étudiés. Pour une particule légèrement absorbante :

$$p(\Theta) = \frac{1}{\pi Q_{SCA}} \left[\left[\frac{J_1(x\Theta)}{\Theta} \right]^2 + \left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\}^{-1} \right] \quad (\text{II.4.31})$$

et pour une particule diélectrique :

$$p(\Theta) = \frac{1}{\pi Q_{SCA}} \left[\left[\frac{J_1(x\Theta)}{\Theta} \right]^2 + \frac{4\mu^2}{(4\mu^2 + \Theta^2)^2} \right] \quad (\text{II.4.32})$$

Il est important de noter que si l'expression (II.4.32) ne souffre aucun domaine de restriction (excepté bien sûr les hypothèses qui ont servi à l'établir, c'est-à-dire μ petit et x grand) et peut s'appliquer avec $Q_{SCA} = 2$, il n'en est pas de même pour l'expression d'un conducteur (II.4.31). En effet, dans ce cas, on peut se demander quelle

valeur donner à l'efficacité de diffusion Q_{SCA} qui dépend en toute rigueur des propriétés optiques de la particule absorbante. Si l'on sait que l'approximation DA implique $\kappa_r \ll 1$, c'est-à-dire une particule faiblement absorbante, on ne sait pas *a priori* quelle valeur maximale de κ (ou $\tan \beta$) est valable dans la relation (II.4.31). En réalité, lorsque l'on utilise l'approximation OG, on doit prendre des efficacités constantes données par la limite théorique quand x tend vers l'infini. Pour des particules faiblement absorbantes, Q_{SCA} doit rester proche de 2, et il est donc facile de préciser le domaine de validité de (II.4.31) en effectuant son intégration sur 4π stéradians de façon à en déduire l'efficacité de diffusion pour différentes valeurs de κ (voir II.2.30). Cette vérification montre que la normalisation de l'expression (II.4.31) dépend de la valeur de μ , et qu'elle reste correcte avec moins de 10% d'erreur si :

$$\mu \leq 0,2 \quad \text{et} \quad \tan \beta = \frac{\kappa_r}{\mu} \leq \frac{1}{2} \quad \text{soit} \quad \kappa_r \leq \frac{\mu}{2} \quad (\text{II.4.33})$$

ce qui englobe largement toutes les propriétés optiques que l'on peut trouver chez les micro-organismes photosynthétiques. Notons enfin que les domaines de validité que nous venons de définir et correspondant à une limite, définissent le corps noir de la théorie de Maxwell. En effet, un tel corps présente une réflexion négligeable (caractérisé par les critères de l'approximation DA) et de plus il est opaque au rayonnement (non transparent), ce qui n'est vérifié que si $\kappa_r x \gg 1$, impliquant, comme $\kappa_r \ll 1$, que x tende vers l'infini, ce qui est bien le comportement de la particule que nous venons de traiter dans ce paragraphe ! Un tel corps noir a donc à la limite un albédo de diffusion égal à $1/2$ en raison de la diffraction de Fraunhofer conduisant à $Q_{EXT} = 2$. En effet, il est facile de vérifier que dans la direction incidente $\Theta = 0$, l'importance du terme transmis par réfraction et réflexion dans les relations (II.4.31-32) décroît lorsque la valeur de x augmente, jusqu'à devenir négligeable pour $x > 100$ (il n'en est pas de même pour les autres directions).

La validité de l'approximation DAFOG a été testée sur les figures II.10-11 pour une petite et une grande valeur de paramètre de taille x ($\rho = 0,2$ et 6 correspondant respectivement à environ $x = 4$ et 120). Comme on pouvait s'y attendre, pour les faibles valeurs de x , l'approximation est plutôt mauvaise, surtout pour Θ inférieur à $\pi/2$ et notamment pour les fortes valeurs de la fonction de phase obtenues pour Θ inférieur à $\pi/6$, que ce soit pour une particule diélectrique ou conductrice (figure II.10). Pour les faibles valeurs de déphasage, ce comportement est tout à fait normal car dans ce cas, le rayonnement réfracté est de plus en plus intense et concentré en $\Theta = 0$; la superposition et les interférences obtenues font que le rayonnement n'est plus séparable, conduisant alors à une fonction de phase largement surestimée. On obtient par contre une description correcte pour un fort paramètre de taille ($x = 120$; figure II.11), surtout pour la particule diélectrique. Des comparaisons supplémentaires (non représentées ici) amènent à situer la limite de validité de l'approximation DAFOG vers x compris entre 40 et 60 suivant les propriétés optiques de la particule. Ce résultat est d'ailleurs confirmé dans la littérature pour des particules non sphériques de faible excentricité par Macke *et al.* (1995) et Wielaard *et al.* (1997). L'approximation est toujours meilleure pour un diélectrique en raison des réserves émises plus haut sur les efficacités constantes liées à l'optique géométrique (Q_{ABS} varie réellement entre 0 et 1 dans le domaine étudié) et les conditions pour garder la fonction de phase approchée correctement normalisée.

4.2.3- Approximations Empiriques de la Fonction de Phase

Devant la difficulté à travailler avec des expressions rigoureuses de la fonction de phase, des relations approchées sont proposées et utilisées dans la littérature. Comme nous l'avons mentionné au paragraphe 2.2.2.2, d'une façon générale, la fonction de phase peut être identifiée à une série de polynômes de Legendre en fonction de la direction Θ entre le rayonnement incident (θ, ϕ) et diffusé (θ', ϕ') (voir figure II.2). Comme la relation entre ces deux direction s'exprime par :

$$\cos \Theta = \cos \theta \cos \theta' + \sqrt{1 - \cos^2 \theta} \sqrt{1 - \cos^2 \theta'} \cos \Phi = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi') \quad (\text{II.4.34})$$

il est d'usage de donner la fonction de phase en fonction de $\cos \Theta$:

$$p(\Theta, \Phi) \equiv \frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^{\infty} (2 - \delta_{0m}) \alpha_n^m P_n^m(\cos \Theta) \cos(m\Phi) \quad (\text{II.2.36})$$

Si le problème physique de transfert de rayonnement ne dépend pas de l'azimut ϕ , ce qui est couramment le cas, l'éq. (II.4.34) se réduit à $\cos \Theta = \cos \theta \cos \theta'$ et on peut simplifier l'éq. (II.2.36) en :

$$p(\cos \Theta) \equiv \frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^N \alpha_n P_n(\cos \theta) P_n(\cos \theta') \quad (\text{II.4.35})$$

Sous cette forme, les coefficients α_n sont empiriques et doivent être obtenus par identification sur la fonction de phase réelle (ce qui sous entend que l'on ait des moyens de la calculer !). Certains auteurs proposent alors une relation de la forme équivalente, mais faisant intervenir le seul paramètre d'asymétrie g :

$$p(\cos \Theta) \equiv \sum_{n=0}^N \frac{(2n+1)}{4\pi} g^{n/2} P_n(\cos \Theta) \quad (\text{II.4.36})$$

ce qui limite les possibilités de lissage et restreint en général cette équation à un petit nombre de termes dans la série.

Toutes les approximations semi-empiriques de la fonction de phase reposent sur les relations (II.2.36 et II.4.35-36), avec un nombre fini de termes correspondant souvent à $N=1$ ou 2. Si l'on ne retient que deux termes de la série, on obtient une fonction de phase nommée « diffusion linéaire anisotrope » en raison de la méthode de résolution de l'équation des transferts radiatifs à laquelle elle donne lieu. Cette fonction se présente sous la forme :

$$p(\cos \Theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \alpha_1 \cos \Theta] \quad (\text{II.4.37})$$

dans laquelle la valeur de α_1 peut être calculée soit à partir de la relation (II.4.36) donnant $\alpha_1 = 3\sqrt{g}$, soit à partir de (II.2.36) pour laquelle on montre que $\alpha_1 = 2(1-2b)$ où b est la fraction rétrodiffusée de la particule sur laquelle nous reviendrons au chapitre 3 pour le rôle important qu'elle joue dans la résolution de l'équation des transferts radiatifs par des méthodes à deux flux. De même, pour des particules très petites devant la longueur d'onde, les relations (II.4.5-6) que nous avons développé pour l'approximation RG conduisent en faisant tendre x vers 0 à la fonction de phase bien connue de Rayleigh qui est quasiment isotrope :

$$p(\cos \Theta) = \frac{3}{16\pi} [1 + \cos^2 \Theta] \quad (\text{II.4.38})$$

Si l'on retient trois termes dans la série, et en rajoutant un terme en delta de Dirac, on obtient la fonction de phase de Delta-Eddington (Siegel et Howell, 2002) qui est plus compliquée et nécessite de calculer deux grandeurs intégrales de la fonction de phase réelle, dont le paramètre d'asymétrie g :

$$p(\cos \Theta) = \frac{1}{4\pi} \left[2g_2 \delta[1 - \cos \Theta] + (1 - g_2) \left(1 + 3 \frac{(g - g_2)}{(1 - g_2)} \cos \Theta \right) \right] \quad (\text{II.4.39})$$

$$g_2 = 2\pi \int_{-1}^1 P_2(\cos \Theta) p(\cos \Theta) d(\cos \Theta)$$

Cette approche est surtout intéressante lorsque l'on travaille avec des polynômes de Legendre pour la résolution du problème de transfert radiatif (voir chapitre 3).

Il existe également des fonctions de phase simplifiées de façon plus empirique parmi lesquelles on peut citer pour la diffusion anisotrope vers l'avant caractérisant les micro-organismes la fonction de phase « diffusion vers l'avant » qui prend en compte uniquement, de façon radicale, la diffusion dans la direction du faisceau incident :

$$p(\cos \Theta) = \delta[\cos \theta - \cos \theta'] \delta[\phi - \phi'] \quad (\text{II.4.40})$$

ou la fonction de phase d'Heney-Greenstein (Siegel et Howell, 2002) qui ne fait intervenir que le paramètre d'asymétrie :

$$p(\cos \Theta) = \frac{1}{4\pi} \left[\frac{1 - g^2}{(1 + g^2 + 2g \cos \Theta)^{3/2}} \right] \quad (\text{II.4.41})$$

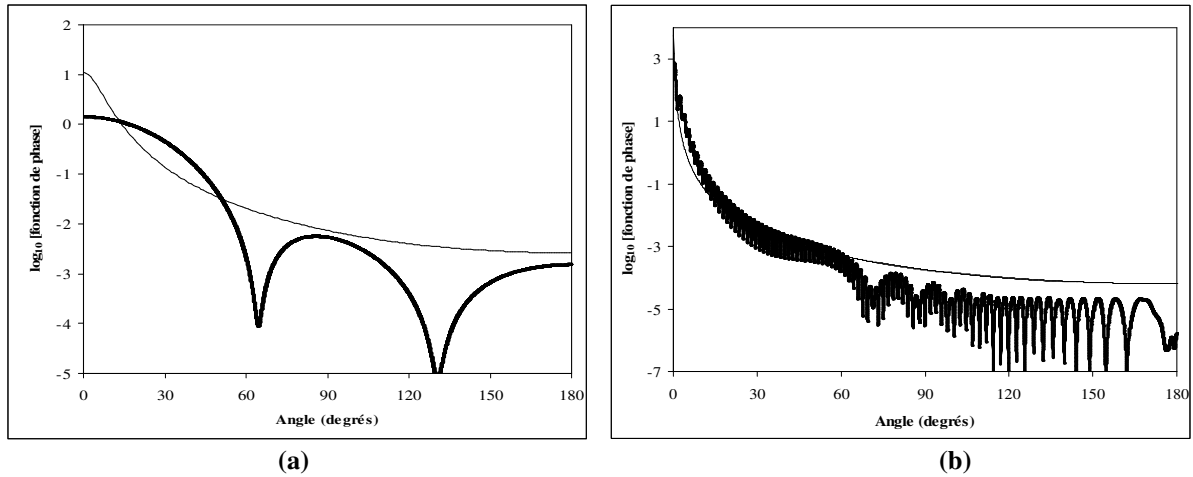


Figure II.12 : Comparaison du tracé des fonctions de phase pour une particule sphérique diélectrique d'indice $n_r = 1,03$ en fonction de l'angle Θ dans le cas d'un faible déphasage (a) $\rho = 0,2$ (x environ égal à 4) et d'un fort déphasage (b) $\rho = 6$ (x environ égal à 120). La solution exacte (—) est calculée par la théorie de Lorenz-Mie (éqs. II.2.25 et 34) ; elle est comparée à la fonction de phase approchée d'Henye-Greenstein (—) obtenue par la relation (II.4.41).

La figure II.12 montre à titre d'exemple ce que l'on peut obtenir avec des expressions simples approchées comme la fonction de phase d'Henye-Greenstein qui est comparée à la fonction de phase réelle pour une particule diélectrique respectivement de faible et fort paramètre de taille. On constate sans surprise que la fonction de phase réelle est assez mal représentée, même si l'échelle choisie semble être plus favorable dans le cas du déphasage élevé (figure II.12-b). En réalité, dans les deux cas, le défaut est le même : la fonction de phase est fortement surestimée pour les faibles valeurs de l'angle Θ , puis sous-estimée pour les valeurs intermédiaires, et à nouveau surestimée de plusieurs ordres de grandeur pour les valeurs négatives de $\cos \Theta$. Dans tous les cas, on ne peut pas attendre de description fidèle de la fonction de phase par des relations aussi simples, même si nous avons sélectionné ici surtout celles adaptées à des micro-organismes. Leur établissement nécessite d'ailleurs de disposer d'expressions rigoureuses ou quasi exactes, comme celles que nous avons présentées au paragraphe 4.2.2, en vue de leur identification. Leur seul intérêt est alors de limiter le temps calcul dans la résolution de l'équation des transferts radiatifs si l'on choisit une méthode (couramment répandue) qui fait appel à une routine de calcul de la fonction de phase, ce qui ne sera pas notre cas (voir chapitre 3). Pour toutes ces raisons, l'utilisation de relations semi-empiriques simplistes n'est pas une voie qui sera explorée dans la suite de ce travail.

4.2.4- Conclusions Partielles sur le Choix d'une Approximation Générale pour des Micro-organismes

Le but de ce paragraphe 4.2 était de présenter et discuter les approximations existantes de la théorie de Lorenz-Mie pour des particules sphériques pseudo-homogènes en propriétés optiques. En effet, on sait (voir supra, paragraphe 3.3) que les solutions rigoureuses pour des formes modèle plus proches de la réalité du monde microbien ne pourront pas être utilisées dans la gamme de paramètre de taille x caractérisant nos applications, et qu'il nous faudra ainsi trouver une approximation générale acceptable.

Pour les applications de milieu complexe envisagées dans ce travail, nous avons montré que le domaine intéressant de paramètre de taille nous amène à rejeter, sauf cas particuliers, les simplifications classiquement utilisées pour de faibles valeurs de x (approximation de Rayleigh ou Rayleigh-Gans), aussi bien que pour les fortes valeurs de x (approximation de l'optique géométrique et diffraction de Fraunhofer). Par contre, nous avons vu que les micro-organismes présentaient toujours des caractéristiques optiques (diélectrique ou conducteur léger) telles que $|m_r - 1| \rightarrow 0$, vérifiant alors l'approximation de diffraction anormale qui permet d'accéder à des solutions approchées à partir de l'équation d'onde scalaire pour le rayonnement autour de la particule.

Les différents résultats présentés pour des sphères, certes partiels mais représentatifs, montrent que dès les faibles valeurs de paramètre de taille (correspondant à des particules d'environ 0,5 micromètre de diamètre) l'approximation DA est excellente, sans limite supérieure de paramètre de taille, et donne des résultats quasi-exacts (moins de 10% d'écart par rapport à la solution exacte). Pour des valeurs de x élevées, on peut néanmoins rencontrer à nouveau des problèmes de temps calcul pour l'estimation de la fonction de phase. Nous avons montré que l'on pourra alors avantageusement faire dégénérer l'approximation DA vers l'approximation DAFOG par couplage à l'optique géométrique et à la diffraction de Fraunhofer. L'approximation DA est donc de loin la plus prometteuse en vue de nos applications, mais également dans un cadre beaucoup plus large en procédique, chaque fois que l'indice relatif des particules ne dépasse pas 1,3, ce qui englobe énormément de cas pratiques. Nous allons donc nous attacher, dans le paragraphe qui suit, à développer des solutions originales de l'approximation DA pour des formes modèle variées correspondant à la grande diversité du monde microbien.

5- Utilisation de l'Approximation de Diffraction Anomale pour des Particules non Sphériques

L'approximation de diffraction anormale (DA) qui vient d'être présentée dans le cas d'une particule sphérique s'est révélée particulièrement bien adaptée pour le calcul de toutes les propriétés radiatives dans le domaine de paramètres de taille $x \in [1, \infty[$ qui nous intéresse. Sa relative simplicité nous permet donc d'envisager ici de développer des solutions pour des géométries différentes de la sphère, mieux adaptées aux formes modèle de micro-organismes, tout en restant dans le cadre de particules à symétrie de révolution axiale présentées au paragraphe 2.2.1.2. De façon assez surprenante, ce travail demeure relativement peu développé dans la littérature et de façon très parcellaire, ce qui nous a obligé à mener une étude complète pour un certain nombre de formes choisies préférentiellement en vue de nos applications, tout en précisant, chaque fois que cela était le cas, les relations particulières déjà publiées.

En effet, l'hypothèse restrictive d'une symétrie de révolution axiale laisse cependant la place à un très grand nombre de formes modèle (22 types de solides de révolution au moins sont référencés par Weisstein, 2003) parmi lesquelles on peut citer en relation avec nos centres d'intérêt des formes simples (sphéroïde, particule de Tchebychev, cylindre, paraboloïde de révolution, bicône tronqué ou non, supersphéroïde, disque, aiguille...) ou composées (cylindre avec hémisphères,...). Par souci d'efficacité, nous avons choisi de traiter dans le cadre de ce travail uniquement les trois premières géométries, qui dans un premier temps permettaient de répondre à nos applications immédiates. La présentation qui suit n'est donc pas exhaustive et pourra bien évidemment être étendue ultérieurement aisément à la liste précitée, voire à d'autres formes d'intérêt particulier.

5.1- Sphéroïdes

Les sphéroïdes allongés et aplatis sont une catégorie particulière d'ellipsoïdes à symétrie de révolution (2 semi-axes égaux) qui représentent une forme générale très intéressante pour bon nombre de micro-organismes ou autres types de particules ; de plus, en faisant dans chaque cas tendre un semi-axe vers zéro, on obtient les deux cas limite d'un disque fin ou d'une aiguille.

5.1.1- Approximation DA Proprement Dite

Il est possible de dériver très facilement les expressions pour les sphéroïdes à partir de celles de la sphère si l'on introduit l'angle θ (voir figure II.2) entre le faisceau incident et l'axe de symétrie de révolution de la particule qui sera systématiquement dénoté b dans la suite de ce chapitre. Ainsi, comme on perd la symétrie sphérique, et conformément à ce qui était annoncé au paragraphe 2.2.3, on obtiendra des propriétés radiatives qui dépendent de l'angle d'incidence et donc, pour obtenir les propriétés moyennes de particules orientées au hasard, il suffira d'intégrer sur toutes les directions incidentes θ (éq. II.2.38). Si l'on pose le rapport R des deux semi-axes (ou élongation) tel que :

$$\boxed{R = \frac{a}{b}} \quad (\text{II.5.1})$$

il est alors facile d'en déduire l'expression générale du rayon en coordonnées sphériques pour le sphéroïde :

$$r(\theta, \phi) = \frac{a}{\sqrt{\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta}} \quad (\text{II.5.2})$$

qui va nous servir à redéfinir toutes les variables d'intérêt pour le problème. Notons que, avec ces définitions, si R est inférieur à 1, on aura un sphéroïde allongé (en forme de cigare), et si R est supérieur à 1, on aura un sphéroïde aplati (en forme de pilule). Ainsi, on peut généraliser les relations de la sphère en définissant un paramètre de taille x_θ et un déphasage ρ_θ par :

$$\boxed{\begin{aligned} x_\theta &= \frac{x_a}{\sqrt{\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta}} \\ \hat{\rho}_\theta &= \frac{\hat{\rho}_a}{\sqrt{\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta}} = 2x_\theta(m_r - 1) = \rho_\theta(1 - i \tan \beta) \\ \rho_\theta &= \frac{\rho_a}{\sqrt{\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta}} = 2x_\theta(n_r - 1) \end{aligned}} \quad (\text{II.5.3})$$

de même, la section géométrique de la particule sera donnée par :

$$G_\theta = \frac{\pi a^2}{R} \sqrt{\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta} \quad (\text{II.5.4})$$

Enfin, les rayons des sphères équivalentes en surface r_s ou en volume r_v , pour les distributions de tailles et les comparaisons de fonctions de phase, seront obtenus à partir des relations qui donnent le volume et la surface d'un sphéroïde à partir de son excentricité (Weisstein, 2003).

Il est maintenant aisé, dans le cadre de l'approximation DA de reformuler la relation générale (II.4.13) qui donne accès à la nouvelle fonction d'amplitude angulaire pour le sphéroïde $S(\Theta, \theta)$ à partir de la fonction $A(\Theta, \theta)$ (on a alors $S_1(\Theta, \theta) = S_2(\Theta, \theta) = x_\theta^2 A(\Theta, \theta)$) ; c'est-à-dire TE = TM) et en introduisant la variable $z_\theta = x_\theta \Theta$:

$$\boxed{A(\Theta, \theta) = A(\hat{\rho}_\theta, z_\theta) = \int_0^{\pi/2} [1 - \exp(-i\hat{\rho}_\theta \cos \gamma)] J_0(z_\theta \sin \gamma) \sin \gamma \cos \gamma d\gamma} \quad (\text{II.5.5})$$

dans laquelle il ne faut pas confondre l'angle du rayonnement incident θ , avec l'angle du rayonnement diffusé Θ .

5.1.1.1- Efficacités et Sections Efficaces

Si on se limite à l'étude du cas particulier $\Theta = 0$ permettant d'accéder aux efficacités d'extinction et d'absorption, on a à partir des eqs. (II.4.15-16), et en tenant compte de la symétrie par rapport au semi-axe a :

$$\boxed{\begin{aligned} \overline{Q}_{EXT} &= \int_0^{\pi/2} Q_{EXT}(\theta) \sin \theta d\theta = 4 \operatorname{Re} \left\{ \int_0^{\pi/2} K(i\hat{\rho}_\theta) \sin \theta d\theta \right\} = \\ &= \int_0^{\pi/2} \left[2 - 4 \exp(-\rho_\theta \tan \beta) \frac{\cos \beta}{\rho_\theta} \sin(\rho_\theta - \beta) - 4 \exp(-\rho_\theta \tan \beta) \left(\frac{\cos \beta}{\rho_\theta} \right)^2 \cos(\rho_\theta - 2\beta) + 4 \left(\frac{\cos \beta}{\rho_\theta} \right)^2 \cos(2\beta) \right] \sin \theta d\theta \end{aligned}} \quad (\text{II.5.6})$$

et

$$\bar{Q}_{ABS} = 2 \int_0^{\pi/2} K(4x_\theta \kappa_r) \sin \theta d\theta = \int_0^{\pi/2} \left[1 + \frac{2 \exp(-2\rho_\theta \tan \beta)}{2\rho_\theta \tan \beta} + \frac{2 [\exp(-2\rho_\theta \tan \beta) - 1]}{4\rho_\theta^2 \tan^2 \beta} \right] \sin \theta d\theta \quad (\text{II.5.7})$$

L'efficacité de diffusion sera bien sûr obtenue en faisant la différence $\bar{Q}_{SCA} = \bar{Q}_{EXT} - \bar{Q}_{ABS}$ dans le cas général, ou plus facilement dans le cas d'une particule diélectrique, par analogie avec (II.4.18), à partir de l'intégrale :

$$\bar{Q}_{EXT} = \bar{Q}_{SCA} = \int_0^{\pi/2} \left[2 - 4 \frac{\sin \rho_\theta}{\rho_\theta} + \frac{4}{\rho_\theta^2} (1 - \cos \rho_\theta) \right] \sin \theta d\theta \quad (\text{II.5.8})$$

Les trois intégrales obtenues pour le calcul des efficacités de sphéroïdes peuvent être calculées numériquement, mais il existe une solution analytique, qui bien qu'un peu longue, peut être préférée pour des raisons de temps calcul lorsque l'on doit en plus rajouter une intégrale liée à la distribution de tailles. Pour des raisons de présentation, nous avons reporté les solutions analytiques en appendice II.1.

Le principe que nous venons d'utiliser pour calculer les efficacités de particules sphéroïdales distribuées au hasard peut facilement se généraliser au calcul des sections efficaces en utilisant les définitions (II.2.32) combinées à la relation (II.5.4), et à partir des intégrandes de (II.5.6-8), il suffira d'évaluer les intégrales du type :

$$\bar{C}_{EXT, ABS, SCA} = \int_0^{\pi/2} [G_\theta Q_{EXT, ABS, SCA}(\theta)] \sin \theta d\theta = \frac{\pi a^2}{R} \int_0^{\pi/2} [Q_{EXT, ABS, SCA}(\theta) \sqrt{\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta}] \sin \theta d\theta \quad (\text{II.5.9})$$

Une fois encore, on peut travailler numériquement, ou préférer les solutions analytiques qui sont données en appendice II.1. L'expression (II.5.9) a déjà été obtenue pour des sphéroïdes diélectriques (\bar{C}_{SCA}) par Greenberg et Meltzer (1960) qui ont étudié l'effet de l'orientation des particules sur l'extinction interstellaire.

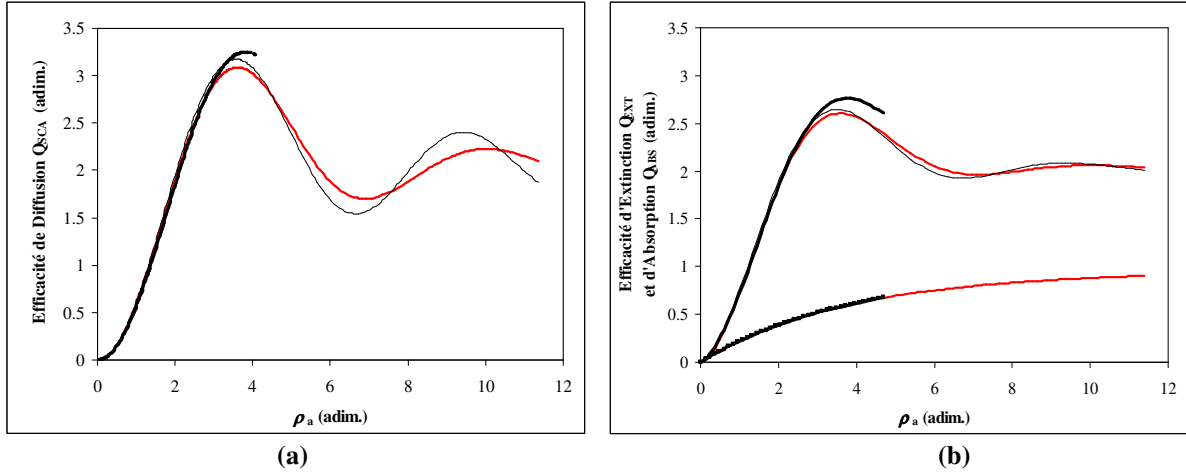


Figure II.13 : Comparaison du tracé des efficacités \bar{Q} pour un sphéroïde allongé de faible élongation ($R = 2/3$) diélectrique d'indice $n_r = 1,03$ (a) ou légèrement conducteur d'indice $m_r = 1,03 - 0,0038 i$ (b) en fonction du déphasage ρ_a . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998) jusqu'à la limite permise par le code ; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (—) (éqs. II.5.6-9), et par la théorie de Lorenz-Mie pour une sphère de volume équivalent (—).

Un code de calcul sous Matlab® a été développé permettant d'accéder aux propriétés radiatives non angulaires de sphéroïdes allongés ou aplatis (les efficacités et sections efficaces), qu'ils soient monodispersés ou avec distribution de tailles. Ce code est utilisable sans limitation de paramètre de taille ; il a servi notamment à l'établissement des courbes qui sont présentées et discutées sur les figures II.13 et 14.

A titre d'exemple, nous avons choisi de discuter la validité de l'approximation DA pour des sphéroïdes en commençant par une particule allongée mais proche de la sphère ($R = 2/3$). Ce cas pose relativement peu de problèmes comme on peut le constater sur la figure II.13 où l'on a tracé les efficacités pour des particules diélectriques ou légèrement conductrices, correspondant à des propriétés optiques typiques de micro-organismes. On constate alors que le code T-matrice permet d'aller au-delà d'un déphasage $\rho_a = 4$ (ce qui correspond ici à un paramètre de taille raisonnable $x_a = 80$), et que l'approximation DA est en très bon accord sur cette partie avec la solution exacte. On obtient également un bon résultat avec une sphère équivalente en volume (la sphère équivalente en surface donne des résultats très proches mais légèrement moins bons), telle que l'utilisent la plupart des auteurs, ce qui est ici sans surprise compte tenu de la faible asphéricité testée. Il n'en va pas de même pour les résultats représentés sur la figure II.14 sur laquelle on a cette fois tracé les sections efficaces pour un sphéroïde allongé diélectrique d'élongation plus élevée ($R = 1/5$). On constate alors que le code T-matrice donnant la solution exacte de référence est très vite limité en convergence, dès un déphasage ρ_a environ égal à 0,2 (ce qui correspond à x_a environ égal à 4) et donc déjà inutilisable malgré une élongation qui reste très moyenne. Par contre, l'approximation DA qui est en très bon accord avec la valeur théorique dès les faibles déphasages, ne pose aucun problème de convergence ni de temps calcul et peut donc servir de solution de référence pour les fortes valeurs de déphasage, sans limite pour ce dernier. On mesure dans ce cas l'erreur énorme qui sera commise sur les coefficients d'absorption ou de diffusion si l'on utilise une approximation par une sphère équivalente en volume (l'équivalence en surface donne des résultats encore pire), tel que cela est couramment pratiqué ; cette erreur augmente encore bien évidemment si l'on augmente l'élongation de la particule.

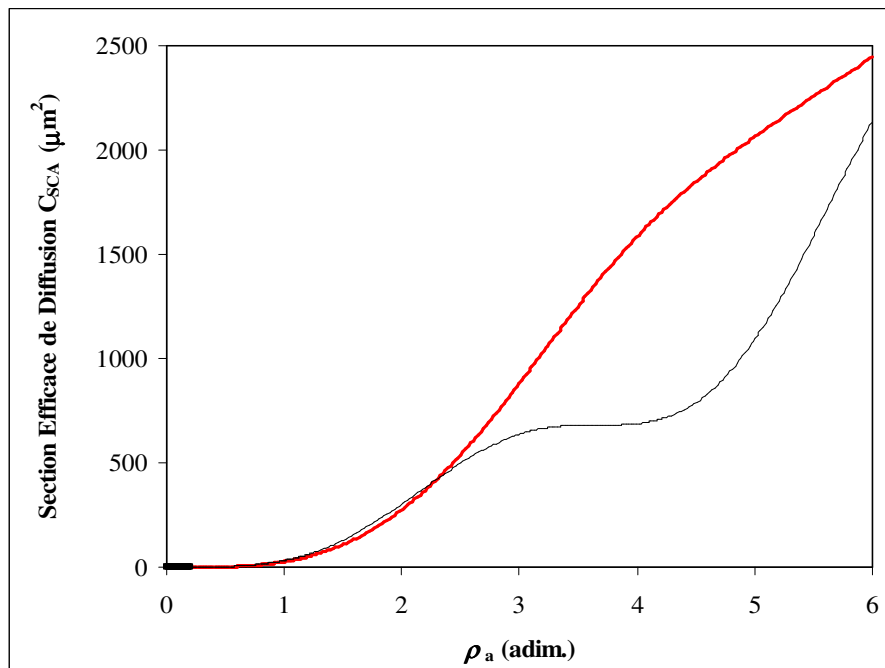


Figure II.14 : Comparaison du tracé des sections efficaces \bar{C}_{SCA} pour un sphéroïde allongé diélectrique d'élongation moyenne ($R = 1/5$) d'indice $n_r = 1,03$ en fonction du déphasage ρ_a . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998) jusqu'à la limite permise par le code ; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (—) (éqs. II.5.6-9), et par la théorie de Lorenz-Mie pour une sphère de volume équivalent (—).

5.1.1.2- Fonction de Phase

De façon cette fois ci à accéder aux propriétés radiatives angulaires, il est facile de procéder de la même façon que pour la sphère en séparant les parties réelle et imaginaire de l'équation II.5.5. On obtient alors, pour une direction incidente du rayonnement θ :

$$\text{Im}\{A(\rho_\theta, z_\theta)\} = \int_0^{\pi/2} \sin(\rho_\theta \cos \gamma) \exp(-\rho_\theta \tan \beta \cos \gamma) J_0(z_\theta \sin \gamma) \sin \gamma \cos \gamma d\gamma \quad (\text{II.5.10})$$

$$\text{Re}\{A(\rho_\theta, z_\theta)\} = \int_0^{\pi/2} [1 - \cos(\rho_\theta \cos \gamma) \exp(-\rho_\theta \tan \beta \cos \gamma)] J_0(z_\theta \sin \gamma) \sin \gamma \cos \gamma d\gamma \quad (\text{II.5.11})$$

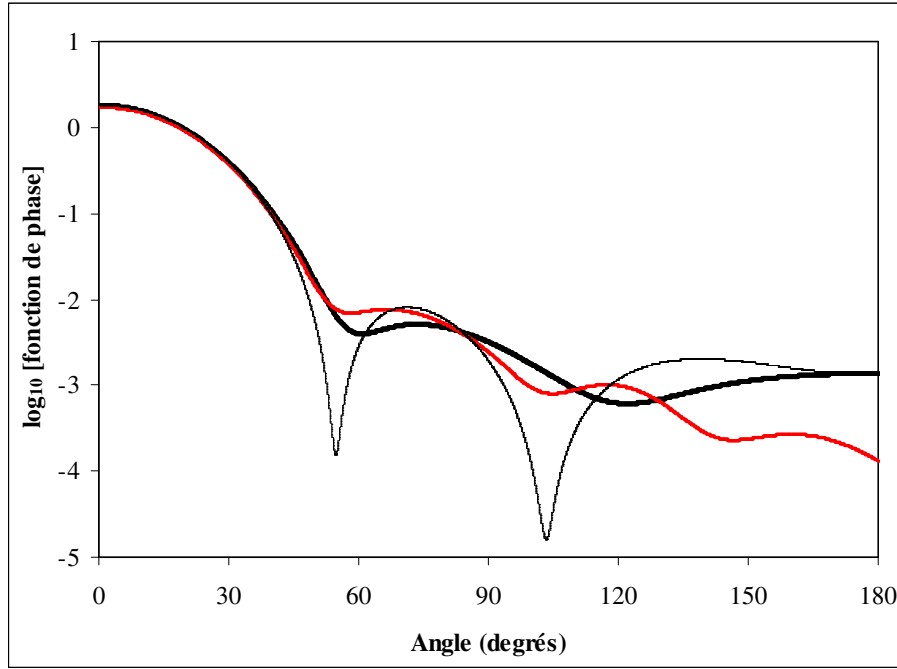


Figure II.15 : Comparaison du tracé des fonctions de phase pour un sphéroïde allongé diélectrique de faible élongation ($R = 2/3$) d'indice $n_r = 1,03$ et pour un faible déphasage $\rho_a = 0,2$ en fonction de l'angle de diffusion θ . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998) ; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (—) (éqs. II.5.12-13), et par la théorie de Lorenz-Mie pour une sphère de surface équivalente (—).

Ces relations permettent alors de calculer la fonction de phase pour une incidence donnée, à partir de la définition générale (éq. II.2.34), et des relations (II.4.14) et (II.5.4), on a tous calculs faits :

$$p(\theta, \theta) = \frac{x_a^2 R}{\pi} \left[\frac{\text{Re}\{A(\theta, \theta)\}^2 + \text{Im}\{A(\theta, \theta)\}^2}{[\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta]^{5/2} Q_{SCA}(\theta)} \right] \quad (\text{II.5.12})$$

dans laquelle, l'efficacité de diffusion $Q_{SCA}(\theta)$ doit être introduite sous la forme de la différence des intégrandes des équations II.5.6-7, ou bien pour un diélectrique, directement sous la forme de l'intégrande de l'éq. (II.5.8). La fonction de phase moyenne est alors simplement obtenue, obligatoirement numériquement, à partir de toutes les valeurs incidentes θ :

$$\overline{p(\Theta)} = \int_0^{\pi/2} p(\Theta, \theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{II.5.13})$$

Un code de calcul sous Matlab® a été développé à partir des relations (II.5.10-13) permettant de calculer toutes les grandeurs angulaires souhaitées (fonction de phase, paramètre d'asymétrie g , fraction rétrodiffusée,...) pour des sphéroïdes quelconques mono- ou polydispersés. Ce code permet également de générer les matrices $[n,n]$ qui seront nécessaires à la mise en œuvre des méthodes numériques aux ordonnées discrètes S_n utilisées au chapitre 3 pour la résolution de l'équation des transferts radiatifs. Il est très important de noter ici que le calcul des intégrales (II.5.10-11) est un problème numérique extrêmement pointu nécessitant une gestion de la précision très délicate, de façon à obtenir un compromis entre temps calcul et exactitude des valeurs. Ce code a notamment servi à générer les tracés présentés sur les figures II.15-16.

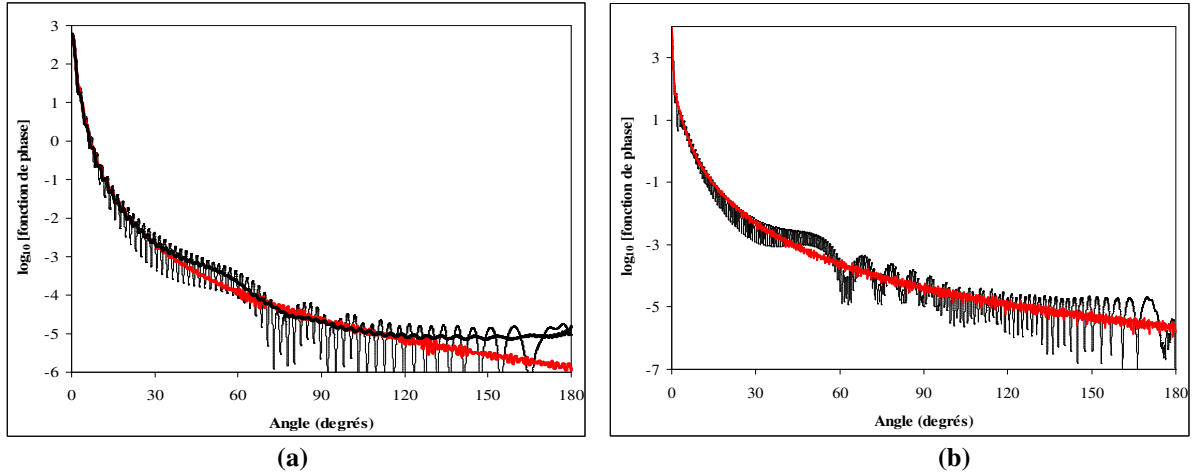


Figure II.16 : Comparaison des fonctions de phase pour un sphéroïde allongé diélectrique d'indice $n_r = 1,03$ de faible élongation ($R = 2/3$) (a) et d'élongation plus élevée ($R = 1/10$) (b) pour un déphasage $\rho_a = 4$ en fonction de l'angle de diffusion Θ . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998) uniquement possible pour $R = 2/3$; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (—) (éqs. II.5.12-13), et par la théorie de Lorenz-Mie pour une sphère de surface équivalente (—).

De façon à comparer les résultats, la figure II.15 a été tracée pour un sphéroïde diélectrique de faible élongation ($R = 2/3$), avec les mêmes propriétés optiques représentatives d'un micro-organisme, et pour un faible déphasage $\rho_a = 0,2$. On constate que même pour une si faible valeur, normalement en limite de l'approximation DA, on obtient de très bons résultats en comparaison de la solution exacte donnée par l'approche T-matrice de Mishchenko et Travis (1998), excepté pour les angles supérieurs à 130° pour lesquels la fonction de phase est alors très faible. L'approximation par une sphère équivalente en surface (meilleure cette fois ci que l'équivalence en volume) est également très bonne jusqu'à seulement 40° , puis sous estime fortement la valeur réelle. Malgré tout, le calcul du paramètre d'asymétrie g pour les trois cas donne des valeurs quasiment identiques, égales à 0,9025, ce qui laisse supposer une erreur minime si l'on envisage de traiter un problème de couplage avec du transfert de rayonnement. La figure II.16 présente les mêmes tracés pour un sphéroïde de propriétés optiques identiques, mais plus gros ($\rho_a = 4$), et compare l'effet de l'élongation entre $R = 2/3$ et $R = 1/10$. Dans le cas d'une faible élongation pour lequel il est possible seulement d'avoir une solution exacte par l'approche T-matrice (figure II.16-a), on constate encore que l'approximation DA est excellente, même si on observe encore un écart à partir de 130° . L'approximation par une sphère de surface équivalente, malgré de nombreuses résonances, semble encore donner des résultats corrects, mais le calcul de $g = 0,9992$ au lieu de 0,9979 identiquement par les deux autres approches traduit l'existence de déviations possibles pour la mise en œuvre d'applications en transfert de rayonnement. Ce phénomène s'accroît naturellement dans le cas où l'élongation est importante ($R = 1/10$) et pour laquelle il n'est plus possible d'obtenir de solution exacte dans tout notre domaine d'intérêt de déphasage. Malgré une allure globalement correcte (figure II.16-b), la valeur du paramètre d'asymétrie obtenue est $g = 0,9990$ pour une valeur exacte donnée par l'approximation DA de 0,9962.

On peut finalement conclure de ce paragraphe que d'une façon générale, seule l'approximation DA est toujours en mesure de fournir des valeurs quasi exactes pour les propriétés radiatives de sphéroïdes dans tout le domaine de déphasage et de paramètre de taille qui nous intéresse, aussi bien pour les sections efficaces que pour les fonctions de phase, même si, dans quelques cas particuliers où l'asphéricité reste faible, il est possible d'avoir des résultats satisfaisants avec des sphères équivalentes.

5.1.2- Approximation DAFOG pour la Fonction de Phase

Comme ceci a déjà été mentionné pour la sphère, l'obtention des propriétés radiatives angulaires comme la fonction de phase peut devenir un problème numérique difficile lorsque le paramètre de taille devient grand, même dans le cas de l'approximation DA. Il est alors possible de combiner les approximations de la diffraction de Fraunhofer et de l'optique géométrique (approximation DAFOG) pour obtenir des expressions simplifiées. La démarche qui a été présentée pour une sphère peut ici trouver une généralisation en utilisant les variables en fonction de l'angle d'incidence telles qu'elles ont été définies au paragraphe précédent (éqs. II.5.1-4).

Ainsi, l'approximation de l'optique géométrique conduit à la fonction d'amplitude liée à la réfraction et à la réflexion par analogie avec la sphère, sous la forme :

$$|S_{TRANS}(\Theta, \theta)|^2 = \frac{x_\theta^2}{\left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\}} \quad (\text{II.5.14})$$

A l'aide de la définition de la fonction de phase (II.2.34) et de l'expression de la section géométrique G (II.5.4) permettant de faire apparaître l'efficacité de diffusion, on en déduit, tous calculs faits, l'expression de la fonction de phase prépondérante aux valeurs élevées de Θ , en fonction de l'angle d'incidence θ :

$$p_{TRANS}(\Theta, \theta) = \frac{R}{\left[\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta \right]^{3/2}} \frac{1}{\pi Q_{SCA} \left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\}} \quad (\text{II.5.15})$$

La fonction de phase moyennée sur tous les angles incidents est alors égale à :

$$\overline{p_{TRANS}(\Theta)} = \int_0^{\pi/2} p_{TRANS}(\Theta, \theta) \sin \theta d\theta = \left[\pi Q_{SCA} \left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\} \right]^{-1} \quad (\text{II.5.16})$$

qui redonne la même expression que pour la sphère !

La contribution de la diffraction de Fraunhofer pour les faibles valeurs de l'angle diffusé Θ est quant à elle obtenue par analogie de la même façon, et donne directement à partir du module de la fonction d'amplitude au carré :

$$p_{DIF}(\Theta, \theta) = \frac{R}{\pi Q_{SCA} \Theta^2} \frac{[J_1(z_\theta)]^2}{[\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta]^{3/2}} \quad (\text{II.5.17})$$

Finalement, la fonction de phase globale dans le cadre de l'approximation DAFOG pour une particule sphéroïdale légèrement conductrice est donc donnée par l'intégrale numérique suivante :

$$\overline{p(\Theta)} = \frac{1}{\pi Q_{SCA}} \left[\frac{R}{\Theta^2} \int_0^{\pi/2} \frac{[J_1(x_\theta \Theta)]^2 \sin \theta d\theta}{[\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta]^{3/2}} + \left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\}^{-1} \right] \quad (\text{II.5.18})$$

qui se simplifie dans le cas d'une particule diélectrique en :

$$\overline{p(\Theta)} = \frac{1}{\pi Q_{SCA}} \left[\frac{R}{\Theta^2} \int_0^{\pi/2} \frac{[J_1(x_\theta \Theta)]^2 \sin \theta d\theta}{[\sin^2 \theta + R^2 \cos^2 \theta]^{3/2}} + \frac{4\mu^2}{(4\mu^2 + \Theta^2)^2} \right] \quad (\text{II.5.19})$$

Dans toutes ces relations, il va de soit, compte tenu de ce qui a déjà été discuté à propos de la normalisation, qu'il faut prendre comme valeur de l'efficacité $Q_{SCA} = 2$. Leur domaine de validité est le même que celui qui a été discuté pour les particules sphériques. Un code sous Matlab® a été développé et permet de calculer les valeurs de la fonction de phase par cette approximation à partir des équations (II.5.18-19).

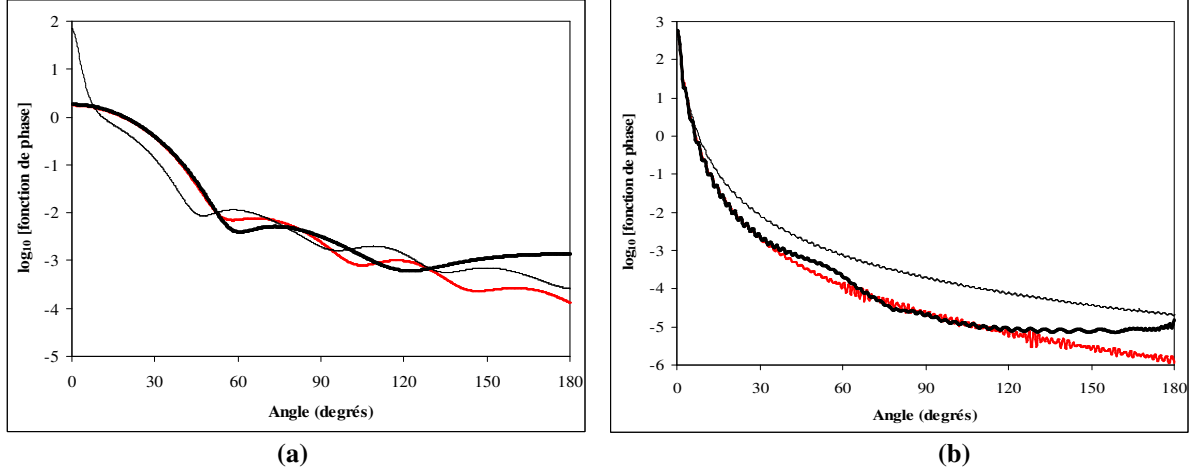


Figure II.17 : Comparaison des fonctions de phase pour un sphéroïde allongé diélectrique d'indice $n_r = 1,03$ de faible elongation ($R = 2/3$) pour un faible déphasage $\rho_a = 0,2$ (a) et pour un déphasage moyen $\rho_a = 4$ (b) en fonction de l'angle de diffusion Θ . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998) ; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (- -) (éqs. II.5.12-13), ainsi que par l'approximation DAFOG (—) (éq. II.5.19).

La figure II.17 confirme ce que l'on peut attendre de l'approximation DAFOG pour des sphéroïdes à l'identique de ce que nous avons déjà conclu pour des sphères. Pour des faibles valeurs de déphasage (ou de paramètre de taille), l'approximation surestime beaucoup les valeurs pour les angles faiblement diffusés et n'est pas utilisable. A l'opposé, dès les valeurs de ρ_a égales à 4, l'approximation est meilleure pour devenir très convenable vers $\rho_a = 6$ (résultats non présentés), malgré une tendance constante à la surestimation aux grandes valeurs de l'angle de diffusion liée à l'utilisation de l'optique géométrique qui rend le problème indépendant du paramètre de taille.

5.2- Particules de Tchebytchev

Les particules de Tchebytchev $T_n(\epsilon)$ sont obtenues en déformant une sphère de rayon a au moyen de polynômes de Tchebytchev d'ordre n , ce qui conduit à une très grande diversité de formes, comme illustré par les quelques exemples représentés sur la figure II.18. Le rayon de la particule en coordonnées sphériques est donc donné par :

$$r(\theta, \phi) = a[1 + \epsilon T_n(\cos \theta)], \quad |\epsilon| < 1 \quad (\text{II.5.20})$$

dans laquelle n est l'ordre du polynôme de Tchebychev (obligatoirement pair) appelé aussi paramètre d'ondulation, et ε est le paramètre de déformation dont le signe définit l'orientation de la particule par rapport à l'axe de symétrie de révolution (voir figure II.18).

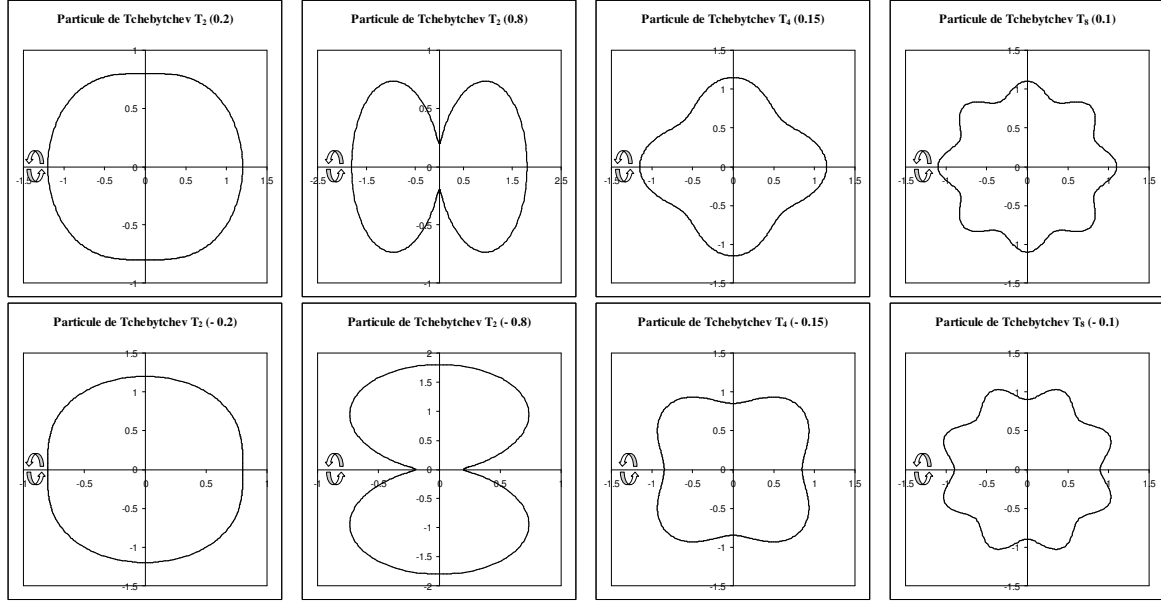


Figure II.18 : Quelques exemples de particules de Tchebychev $T_n(\varepsilon)$ données par la relation (II.5.20) pour des valeurs croissantes du paramètre d'ondulation n . La symétrie de révolution de la particule est définie par la valeur positive ou négative du paramètre de déformation ε , comme on peut le voir en comparant la ligne du haut (+ ε) et celle du dessous (- ε).

Une telle particule possède un volume et un rayon équivalent en volume égaux à :

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{4}{3} \pi a^3 T_V, \quad r_V = a \sqrt[3]{T_V} \\
 T_V &= 1 + \varepsilon \frac{[2\varepsilon n^4 - 3\varepsilon n^2 + \varepsilon - 8n^2 + 2]}{1 - 5n^2 + 4n^4} \quad (\text{II.5.21}) \\
 \lim_{n \rightarrow \infty} [T_V] &= 1 + \frac{\varepsilon}{20}
 \end{aligned}$$

5.2.1- Approximation DA Proprement Dite

De la même façon que pour les sphéroïdes, il est facile de généraliser les relations obtenues pour la sphère à des particules de Tchebychev, une fois que l'on a redéfini le paramètre de taille et les déphasages complexe et réel en fonction de l'angle d'incidence θ . En pratique, le terme $T_n(\cos \theta)$ est donné par la relation :

$$T_n(\cos \theta) = \cos(n\theta) = {}_2F_1\left(-n, n; \frac{1}{2}; \frac{1-\theta}{2}\right) \quad (\text{II.5.22})$$

ce qui conduit aux relations de base suivantes :

$$\begin{aligned} x_\theta &= x_a [1 + \varepsilon \cos(n\theta)] \\ \hat{\rho}_\theta &= \hat{\rho}_a [1 + \varepsilon \cos(n\theta)] = 2x_\theta(m_r - 1) = \rho_\theta(1 - i \tan \beta) \\ \rho_\theta &= \rho_a [1 + \varepsilon \cos(n\theta)] = 2x_\theta(n_r - 1) \end{aligned} \quad (\text{II.5.23})$$

La section géométrique polaire de la particule s'obtient quant à elle d'une façon générale par :

$$G_\theta = \frac{(1 + \varepsilon) \pi a^2 \left\{ T_G \delta(n - 2) + \frac{1}{2} (1 + \varepsilon) \left[1 + \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \right] + \frac{1}{2} (1 + \varepsilon) \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) \left[1 - \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \right] \right\}}{[1 + \varepsilon \cos(n\theta)]} \quad (\text{II.5.24})$$

avec :

$$T_G = 1 - \varepsilon \quad \text{si } |\varepsilon| \leq 0,2$$

$$T_G = \left\{ 1 + \varepsilon \cos \left[2 \left(\tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{5\varepsilon - 1}{1 + \varepsilon}} + \frac{\pi}{2} \right) \right) \right] \right\} \sin \left[\tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{5\varepsilon - 1}{1 + \varepsilon}} + \frac{\pi}{2} \right) \right] \quad \text{sinon}$$

Ces nouvelles définitions suffisent à reformuler le problème sur la base des relations qui ont été données pour des sphéroïdes. Ainsi, en gardant identique la définition de la variable de diffusion angulaire $z_\theta = x_\theta \Theta$, on pourra accéder à toutes les propriétés radiatives de particules de Tchebychev à partir de l'équation (II.5.5) :

$$A(\Theta, \theta) = A(\hat{\rho}_\theta, z_\theta) = \int_0^{\pi/2} [1 - \exp(-i \hat{\rho}_\theta \cos \gamma)] J_0(z_\theta \sin \gamma) \sin \gamma \cos \gamma d\gamma \quad (\text{II.5.5})$$

5.2.1.1- Efficacités et Sections Efficaces

Les relations qui s'appliquent pour les efficacités ont donc déjà été données pour les sphéroïdes ; on utilisera respectivement pour les efficacités d'extinction, d'absorption et de diffusion de diélectrique $\bar{Q}_{EXT, ABS, SCA}$ les relations (II.5.6-8), dans lesquelles le déphasage polaire ρ_θ est donné par l'éq. (II.5.23).

De même, pour les sections efficaces, à partir des intégrandes des relations précédentes et en utilisant l'éq. (II.5.9), on obtient directement :

$$\begin{aligned} \bar{C}_{EXT, ABS, SCA} &= \int_0^{\pi/2} [G_\theta \bar{Q}_{EXT, ABS, SCA}(\theta)] \sin \theta d\theta = \\ &= (1 + \varepsilon) \pi a^2 \left\{ T_G \delta(n - 2) + \frac{1}{2} (1 + \varepsilon) \left[1 + \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \right] + \frac{1}{2} (1 + \varepsilon) \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) \left[1 - \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \right] \right\}^2 \int_0^{\pi/2} \left[\frac{\bar{Q}_{EXT, ABS, SCA}(\theta)}{[1 + \varepsilon \cos(n\theta)]} \right] \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (\text{II.5.25})$$

Toutes les relations que nous venons d'établir pour le calcul des efficacités et des sections efficaces sont obligatoirement numériques. Leur estimation peut se faire grâce à un code de calcul sous Matlab® qui a été développé pour des particules de Tchebychev quelconques, mono- ou polydispersées. Ce code est utilisable sans limitation de paramètre de taille ; il a servi notamment à l'établissement des courbes qui sont présentées et discutées sur la figure II.19. On peut tirer de celles-ci les mêmes conclusions que celles que nous avons données pour les sphéroïdes. En effet, on constate que pour une particule $T_2(0,2)$ qui présente une faible asphéricité (voir la figure II.18) et que nous avons choisi pour pouvoir utiliser le code T-matrice à titre de comparaison, l'approximation par une sphère équivalente est déjà très mauvaise dès les déphasages ρ_a supérieurs à 8, comparé à la solution rigoureuse (accessible jusqu'à $\rho_a = 1,9$ dans ce cas), ou à l'approximation DA qui est excellente dans tout le domaine de déphasage testé.

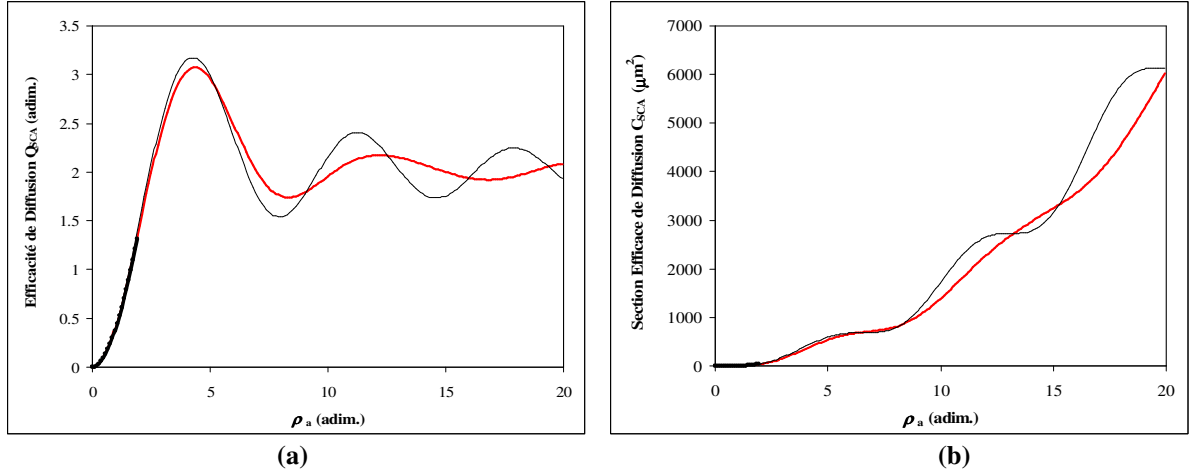


Figure II.19 : Comparaison des efficacités \bar{Q}_{SCA} (a) et des sections efficaces \bar{C}_{SCA} (b) pour une particule de Tchebychev $T_2(0,2)$ diélectrique d'indice $n_r = 1,03$ en fonction du déphasage ρ_a . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998) jusqu'à la limite permise par le code ; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (- -) (éqs. II.5.6-8 et II.5.25), et par la théorie de Lorenz-Mie pour une sphère de volume équivalent (—).

5.2.1.2- Fonction de Phase

La fonction de phase pour des particules de Tchebychev peut également s'obtenir de la même façon que pour des sphéroïdes. A partir du module de $A(\Theta, \theta)$, donc des parties réelle et imaginaire données par les relations (II.5.10-11), on a tous calculs faits, en utilisant les grandeurs polaires (II.5.23) :

$$p(\Theta, \theta) = \frac{x_a^2 [1 + \varepsilon \cos(n\theta)]^5 [\text{Re}\{A(\Theta, \theta)\}^2 + \text{Im}\{A(\Theta, \theta)\}^2]}{\pi Q_{SCA}(\theta) (1 + \varepsilon) \left\{ T_G \delta(n-2) + \frac{1}{2} (1 + \varepsilon) \left[1 + \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \right] + \frac{1}{2} (1 + \varepsilon) \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) \left[1 - \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \right] \right\}^2} \quad (\text{II.5.26})$$

ce qui conduit à la fonction de phase moyenne sur toutes les particules orientées au hasard par la relation déjà vue :

$$\overline{p(\Theta)} = \int_0^{\pi/2} p(\Theta, \theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{II.5.13})$$

Un code de calcul sous Matlab® a été développé à partir des relations (II.5.10-13 et 26) permettant de calculer toutes les grandeurs angulaires souhaitées (fonction de phase, paramètre d'asymétrie g , fraction rétrodiffusée,...) pour des particules de Tchebychev quelconques mono- ou polydispersés. Il permet, comme pour les sphéroïdes, de générer les matrices $[n, n]$ qui seront nécessaires à la mise en œuvre des méthodes numériques aux ordonnées discrètes S_n utilisées au chapitre 3 pour la résolution de l'équation des transferts radiatifs, et gère également la précision pour le calcul des intégrales (II.5.10-11), très difficiles à évaluer. Ce code a notamment servi à générer les tracés présentés sur les figures jointes.

La figure II.20 montre la même tendance que celle que nous avons obtenue pour des sphéroïdes, c'est-à-dire qu'aussi bien pour les faibles et les forts déphasages, l'approximation DA est excellente malgré un léger décrochement aux valeurs élevées de Θ . On obtient en effet pour $\rho_a = 0,2$ une valeur du paramètre d'asymétrie $g = 0,8678$ par l'approximation DA (au lieu de 0,8666 pour la valeur exacte T-matrice), et pour $\rho_a = 1,9$ on a $g = 0,9965$ (pour 0,9963 théorique). Concernant l'approximation par une sphère équivalente, on constate que si l'accord est bon pour les faibles valeurs de l'angle de diffusion, cette approche sous estime en moyenne assez nettement la fonction de phase pour les grands angles, alors que la valeur réelle est ici presque isotrope, ce qui se traduit par des valeurs de g sensiblement supérieures à la réalité. Ce phénomène est bien sûr accentué lorsque

l'on considère des particules qui s'éloignent plus de la sphère que l'exemple choisi ici pour pouvoir utiliser le code T-matrice.

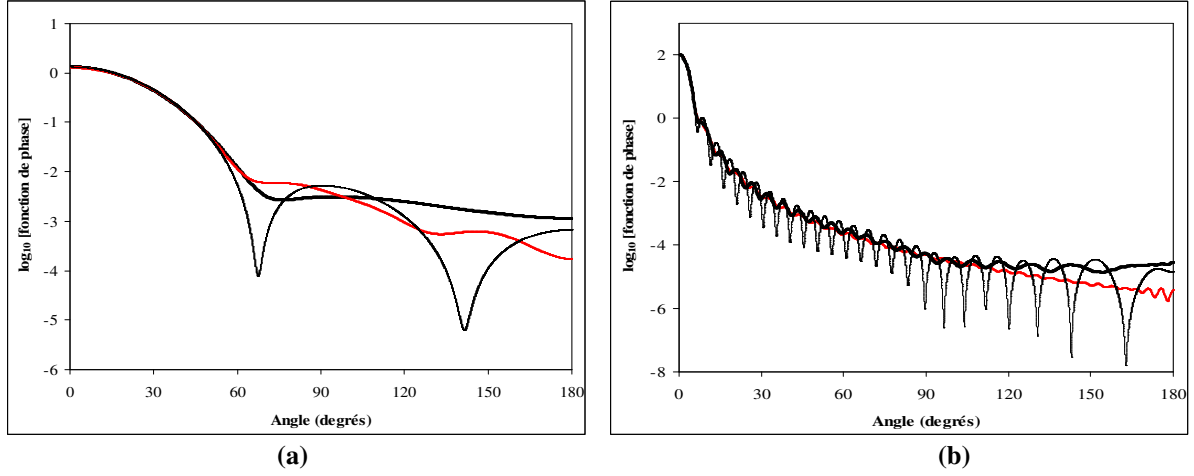


Figure II.20 : Comparaison des fonctions de phase pour une particule de Tchebychev $T_2(0,2)$ diélectrique, d'indice $n_r = 1,03$ de faible déphasage $\rho_a = 0,2$ (a) et de déphasage plus élevé $\rho_a = 1,9$ (b) qui est la valeur exacte maximale accessible, en fonction de l'angle de diffusion Θ . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998); elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (—) (éqs. II.5.13 et 26), et par la théorie de Lorenz-Mie pour une sphère de volume équivalent (—).

5.2.2- Approximation DAFOG pour la Fonction de Phase

De la même façon que pour les sphéroïdes, l'optique géométrique conduit à l'expression approchée de la fonction de phase liée à la transmission du rayonnement par la particule à partir du carré du module de la fonction d'amplitude (éq. II.5.14), mais en utilisant les relations (II.5.23) pour les particules de Tchebychev, ce qui conduit à l'aide de l'expression de G_θ (II.5.24) directement à :

$$p_{TRANS}(\Theta, \theta) = \frac{[1 + \varepsilon \cos(n\theta)]^3}{\pi Q_{SCA} \left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\}} \quad (II.5.27)$$

Cette relation qui dépend de l'angle d'incidence θ au numérateur peut être intégrée sur toutes les directions pour donner analytiquement la fonction de phase moyenne par transmission :

$$\overline{p_{TRANS}}(\Theta) = \int_0^{\pi/2} p_{TRANS}(\Theta, \theta) \sin \theta d\theta =$$

$$\frac{\left[(216\varepsilon^3 + 144)n^6 - (112\varepsilon^3 + 348\varepsilon^2 + 432\varepsilon + 196)n^4 + (44\varepsilon^3 + 144\varepsilon^2 + 156\varepsilon + 56)n^2 - (4\varepsilon^3 + 12\varepsilon^2 + 12\varepsilon + 4) \right]}{(1 + \varepsilon) \left\{ T_G \delta(n-2) + \frac{1}{2}(1 + \varepsilon) \left[1 + \cos(n \frac{\pi}{2}) \right] + \frac{1}{2}(1 + \varepsilon) \cos(\frac{\pi}{n}) \left[1 - \cos(n \frac{\pi}{2}) \right] \right\}^2 [144n^6 - 196n^4 - 56n^2 - 4]}$$

$$\pi Q_{SCA} \left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\}$$
(II.5.28)

Par la même approche, on obtient la partie liée à la diffraction de Fraunhofer, ce qui donne tous calculs faits :

$$p_{DIF}(\Theta, \theta) = \frac{[J_1(x_a \Theta [1 + \varepsilon \cos(n\theta)])]^2 [1 + \varepsilon \cos(n\theta)]^3}{\pi Q_{SCA} \Theta^2 (1 + \varepsilon) \left\{ T_G \delta(n-2) + \frac{1}{2}(1 + \varepsilon) \left[1 + \cos(n \frac{\pi}{2}) \right] + \frac{1}{2}(1 + \varepsilon) \cos(\frac{\pi}{n}) \left[1 - \cos(n \frac{\pi}{2}) \right] \right\}^2}$$
(II.5.29)

et permet d'accéder à l'expression générale par intégration et en sommant les deux contributions :

$$\overline{p}(\Theta) = \frac{\int_0^{\pi/2} [J_1(x_a \Theta [1 + \varepsilon \cos(n\theta)])]^2 [1 + \varepsilon \cos(n\theta)]^3 \sin \theta d\theta}{\Theta^2} +$$

$$\frac{\left[(216\varepsilon^3 + 144)n^6 - (112\varepsilon^3 + 348\varepsilon^2 + 432\varepsilon + 196)n^4 + (44\varepsilon^3 + 144\varepsilon^2 + 156\varepsilon + 56)n^2 - (4\varepsilon^3 + 12\varepsilon^2 + 12\varepsilon + 4) \right]}{[144n^6 - 196n^4 - 56n^2 - 4] \left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\}}$$

$$\pi Q_{SCA} (1 + \varepsilon) \left\{ T_G \delta(n-2) + \frac{1}{2}(1 + \varepsilon) \left[1 + \cos(n \frac{\pi}{2}) \right] + \frac{1}{2}(1 + \varepsilon) \cos(\frac{\pi}{n}) \left[1 - \cos(n \frac{\pi}{2}) \right] \right\}^2}$$
(II.5.30)

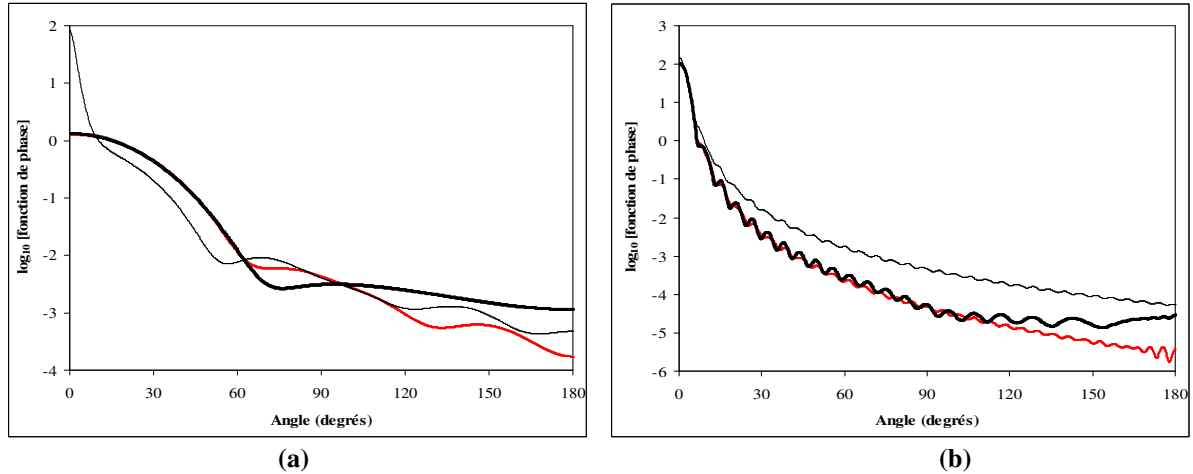


Figure II.21 : Comparaison des fonctions de phase pour une particule de Tchebychev $T_2(0,2)$ diélectrique, d'indice $n_r = 1,03$ de faible déphasage $\rho_a = 0,2$ (a) et de déphasage plus élevé $\rho_a = 1,9$ (b) qui est la valeur exacte maximale accessible, en fonction de l'angle de diffusion Θ . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998); elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (—) (éqs. II.5.13 et 26), et par l'approximation DAFOG (eq. II.5.31) (—).

Cette relation est bien sûr valable dans les mêmes conditions que celles définies pour des sphères légèrement absorbantes en prenant $Q_{SCA} = 2$. Si la particule est diélectrique, on utilise simplement :

$$\overline{p(\Theta)} = \frac{\int_0^{\pi/2} [J_1(x_a \Theta [1 + \varepsilon \cos(n\theta)])]^2 [1 + \varepsilon \cos(n\theta)]^3 \sin \theta d\theta}{\Theta^2} + 4\mu^2$$

$$p(\Theta) = \frac{[(216\varepsilon^3 + 144)n^6 - (112\varepsilon^3 + 348\varepsilon^2 + 432\varepsilon + 196)n^4 + (44\varepsilon^3 + 144\varepsilon^2 + 156\varepsilon + 56)n^2 - (4\varepsilon^3 + 12\varepsilon^2 + 12\varepsilon + 4)]}{[144n^6 - 196n^4 - 56n^2 - 4][4\mu^2 + \Theta^2]^2}$$

$$\pi Q_{SCA} (1 + \varepsilon) \left\{ T_G \delta(n-2) + \frac{1}{2} (1 + \varepsilon) \left[1 + \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \right] + \frac{1}{2} (1 + \varepsilon) \cos\left(\frac{\pi}{n}\right) \left[1 - \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \right] \right\}^2$$
(II.5.31)

Un code sous Matlab® a été développé et permet de calculer les valeurs de la fonction de phase par l'approximation DAFOG pour des particules de Tchebychev quelconques orientées au hasard à partir des équations (II.5.30-31). Il a été utilisé pour obtenir les tracés de la figure II.21. On constate sur celle-ci des évolutions très similaires à celles que nous avons obtenues pour des sphéroïdes de faible élongation ($R = 2/3$, figure II.17), qui sont d'ailleurs très proches d'une particule $T_2(0,2)$. L'approximation DAFOG n'est pas acceptable à faible déphasage $\rho_a = 0,2$ tant elle surestime la fonction de phase aux faibles valeurs de Θ , mais devient correcte dès $\rho_a = 1,9$ même si pour des particules moins proches de la sphère (résultats non présentés), il est préférable, comme pour les sphéroïdes, de retenir la valeur seuil de déphasage $\rho_a = 6$.

5.3- Cylindres et Cylindres Longs

Le cas général de particules cylindriques n'a pas jusqu'à présent été abordé dans ce document, mais il est possible formellement, comme pour toute particule présentant une symétrie de révolution, de l'inclure dans le formalisme général présenté au paragraphe 2.2 (Mishchenko et Travis, 1998). Pour ce faire, on utilisera toujours les notations précédemment définies pour des particules dérivant de sphères en appelant le rayon du cylindre $a = D/2$, sa longueur L étant égale à $2b$. L'élongation du cylindre sera donc, comme pour le sphéroïde, donnée à partir de la relation (II.5.1) par :

$$R = \frac{a}{b} = \frac{D}{L} \quad (\text{II.5.32})$$

Défini de la sorte, on obtient un cylindre allongé si $R < 1$, et un cylindre aplati si $R > 1$. Bien évidemment, le calcul des propriétés radiatives d'une telle particule dépend, entre autres, de l'angle d'incidence et de la polarisation du rayonnement, et il apparaît clairement ici, que contrairement aux géométries précédentes « continues », il sera nécessaire de gérer une discontinuité. En effet, le problème théorique sera différent, selon que l'on considère un rayon qui pénètre par le côté du cylindre (radial), ou bien par le bout du cylindre (axial). On est donc amené à traiter deux calculs différents en fonction de la valeur d'un angle d'incidence critique $\theta_c = \tan^{-1} R$, conduisant à deux définitions du rayon généralisé en coordonnées sphériques pour la particule :

$$\begin{aligned} \text{si } 0 \leq \theta \leq \theta_c \quad \text{alors } r(\theta, \phi) &= \frac{b}{\cos \theta} \\ \text{si } \theta_c \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \quad \text{alors } r(\theta, \phi) &= \frac{a}{\sin \theta} \end{aligned} \quad (\text{II.5.33})$$

Dans ces relations, on a considéré que le bout du cylindre est plat (cylindre véritable), mais on peut envisager le cas où l'on a un hémisphère (cas plus proche d'un micro-organisme de type bacille). Quoiqu'il en soit, le développement de l'approximation DA correspondant à ces cas généraux demeure un problème assez lourd, même s'il est réalisable. De plus, même si l'on souhaite traiter une forme se rapprochant de micro-organismes de type *bacillus*, il semble beaucoup plus adapté de travailler avec un supersphéroïde d'ordre élevé (une particule à symétrie de révolution dont l'enveloppe est une superellipse), comme démontré par Wyatt (1968) dans le cadre de ses travaux utilisant l'approximation de Rayleigh-Gans. A l'opposé, si les applications le permettent, il est possible de simplifier grandement le problème en considérant des cylindres longs d'élongation

$R \leq 1/10$ (en pratique on montrera que l'approximation est excellente dès $R = 1/5$) tel que cela a été fait pour la présentation des solutions exactes au paragraphe 3.1.4. En effet, dans ce cas, on peut considérer uniquement la diffusion du rayonnement dans le plan perpendiculaire à l'axe de révolution b du cylindre, avec une inclinaison polaire θ . Comme nous l'avons vu dans ce paragraphe, il est alors nécessaire de travailler en coordonnées cylindriques pour les champs à distance, mais il est facile d'établir la transformation qui permet d'utiliser les relations générales du paragraphe 2.2. Cette transformation n'est cependant aisée que dans deux cas particuliers : soit le rayonnement incident est perpendiculaire à l'axe du cylindre (incidence normale ; c'est le cas théorique qui a été traité rigoureusement au paragraphe 3.1.4) ce qui limite fortement l'intérêt des solutions, soit il est possible de confondre les ondes TE et TM pour un angle d'incidence quelconque. Il se trouve que, comme nous l'avons vu pour les géométries précédentes, ce dernier cas est justement vérifié par l'approximation scalaire DA, ce qui nous permettra d'utiliser sans réserve, les relations données au paragraphe 3.1.4. Cet optimisme devra cependant être mesuré par le fait que cette approche conduit à une fonction de phase normalisée sur 2π radians dans le plan et n'est donc pas utilisable telle que dans les problèmes de transfert de rayonnement. La renormalisation de la fonction de phase sur 4π stéradians fera l'objet d'une discussion détaillée dans le paragraphe concerné.

Compte tenu du type de micro-organismes avec lequel nous envisageons de travailler, et compte tenu du fait que les cas traités précédemment permettent d'approximer une grande diversité de formes à faible elongation, nous avons donc choisi dans la suite de ce travail de nous limiter au développement de solutions pour les cylindres longs, ce qui n'a aucun caractère définitif.

5.3.1- Approximation DA pour les Cylindres Longs

La méthode qui a été présentée et utilisée pour établir les relations de l'approximation DA au paragraphe 4.2.2.1 pour une sphère peut être reprise ici pour le cas d'un cylindre long. Deux modifications importantes devront être apportées cependant : d'une part, comme il s'agit d'un cylindre de grande longueur devant le diamètre, on négligera ce qui se passe dans la direction y correspondant à l'axe du cylindre (l'intégrale double devient une intégrale simple), et d'autre part, on devra prendre en considération l'angle d'incidence θ (eq. II.2.38). On montre alors assez aisément qu'avec les mêmes notations, on pourra accéder aux efficacités et sections efficaces à partir de l'intégrale d'amplitude :

$$A(0, \theta) = A(0, \hat{\rho}_\theta) = \int_0^{\pi/2} [1 - \exp(-i\hat{\rho}_\theta \cos \gamma)] \cos \gamma d\gamma \quad (\text{II.5.34})$$

et plus généralement, pour les grandeurs qui dépendent de l'angle de diffusion Θ , en posant toujours $z_\theta = x_\theta \Theta$, à partir de :

$$A(\Theta, \theta) = A(z_\theta, \hat{\rho}_\theta) = \int_0^{\pi/2} [1 - \exp(-i\hat{\rho}_\theta \cos \gamma)] \cos(z_\theta \sin \gamma) \cos \gamma d\gamma \quad (\text{II.5.35})$$

Dans ces relations, compte tenu de l'équation (II.5.33), et comme le cylindre est long, on a bien évidemment :

$$\begin{aligned} x_\theta &= \frac{x_a}{\sin \theta} \\ \hat{\rho}_\theta &= \frac{\hat{\rho}_a}{\sin \theta} = 2x_\theta(m_r - 1) = \rho_\theta(1 - i \tan \beta) \\ \rho_\theta &= \frac{\rho_a}{\sin \theta} = 2x_\theta(n_r - 1) \\ G_\theta &= DL \sin \theta = 4ab \sin \theta = \frac{4a^2 \sin \theta}{R} \end{aligned} \quad (\text{II.5.36})$$

Enfin, comme on travaille dans le plan, la relation qui conduit à la fonction d'amplitude pour le cylindre sera donnée par (le cas TE est équivalent au cas TM pour l'approximation DA) :

$$T_1(\Theta, \theta) = T_2(\Theta, \theta) = x_\theta A(\Theta, \theta) \quad (\text{II.5.37})$$

5.3.1.1- Efficacités et Sections Efficaces

Tel que nous l'avons rappelé plus haut, le calcul des efficacités ou des sections efficaces dérive de l'intégrale (II.5.34). L'expression générale de l'efficacité d'extinction pour un cylindre ayant déjà été précisée lors de l'étude des solutions exactes (éqs. II.3.34-35), on a directement :

$$Q_{EXT}(\theta) = \frac{2}{x_\theta} \operatorname{Re} \{T(0, \hat{\rho}_\theta)\} = 2 \operatorname{Re} \{A(0, \hat{\rho}_\theta)\} \quad (\text{II.5.38})$$

soit, pour des cylindres orientés au hasard :

$$\overline{Q}_{EXT} = \int_0^{\pi/2} Q_{EXT}(\theta) \sin \theta d\theta = 2 \int_0^{\pi/2} \left[\int_0^{\pi/2} [1 - \cos(\rho_\theta \cos \gamma) \exp(-\rho_\theta \tan \beta \cos \gamma)] \cos \gamma d\gamma \right] \sin \theta d\theta \quad (\text{II.5.39})$$

Cette double intégrale peut être programmée numériquement, mais peut également être traitée sous forme analytique (voir appendice II.2). De la même façon que pour les sphères, on accèdera à l'efficacité d'absorption de cylindres orientés au hasard en remplaçant dans (II.5.34) $i\hat{\rho}_\theta$ par $\rho'' = 2 \operatorname{Im} \{\hat{\rho}_\theta\} = 4x_\theta \kappa_r = 2\rho_\theta \tan \beta$, ce qui donne :

$$\overline{Q}_{ABS} = \int_0^{\pi/2} Q_{ABS}(\theta) \sin \theta d\theta = \int_0^{\pi/2} A(0, 2\rho_\theta \tan \beta) \sin \theta d\theta = \int_0^{\pi/2} \left[\int_0^{\pi/2} [1 - \exp(-2\rho_\theta \tan \beta \cos \gamma)] \cos \gamma d\gamma \right] \sin \theta d\theta \quad (\text{II.5.40})$$

et dont l'expression analytique est également disponible en appendice II.2. Enfin, dans le cas d'un cylindre diélectrique, on pourra calculer l'efficacité de diffusion à partir de l'équation générale (II.5.39), dans laquelle on prend $(\tan \beta)$ nulle :

$$\begin{aligned} \overline{Q}_{SCA} = \overline{Q}_{EXT} &= \int_0^{\pi/2} Q_{SCA}(\theta) \sin \theta d\theta = 2 \int_0^{\pi/2} \left[\int_0^{\pi/2} [1 - \cos(\rho_\theta \cos \gamma)] \cos \gamma d\gamma \right] \sin \theta d\theta \\ &= 2 \int_0^{\pi/2} \left[\rho_\theta \int_0^{\pi/2} \sin(\rho_\theta \cos \gamma) \sin^2 \gamma d\gamma \right] \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (\text{II.5.41})$$

qui présente une solution analytique simple donnée en appendice II.2.

Il est maintenant facile, en introduisant la section géométrique (eq. II.5.36) G_θ et à partir des définitions (II.2.32) de déduire des trois relations précédentes les trois relations pour les sections efficaces qui seront respectivement égales à :

$$\overline{C}_{EXT} = 2 DL \int_0^{\pi/2} \left[\int_0^{\pi/2} [1 - \cos(\rho_\theta \cos \gamma) \exp(-\rho_\theta \tan \beta \cos \gamma)] \cos \gamma d\gamma \right] \sin^2 \theta d\theta \quad (\text{II.5.42})$$

et

$$\overline{C}_{ABS} = DL \int_0^{\pi/2} \left[\int_0^{\pi/2} [1 - \exp(-2\rho_\theta \tan \beta \cos \gamma)] \cos \gamma d\gamma \right] \sin^2 \theta d\theta \quad (\text{II.5.43})$$

pour un conducteur, ou bien à :

$$\bar{C}_{SCA} = \bar{C}_{EXT} = 2 DL \int_0^{\pi/2} \left[\rho_\theta \int_0^{\pi/2} \sin(\rho_\theta \cos \gamma) \sin^2 \gamma d\gamma \right] \sin^2 \theta d\theta \quad (\text{II.5.44})$$

pour un diélectrique. Les solutions analytiques correspondantes pour ces sections efficaces (II.5.42-44) sont accessibles en appendice II.2.

Dans un but de comparaison avec les relations exactes qui ont été développées par une approche Lorenz-Mie pour des cylindres longs avec incidence normale (paragraphe 3.1.4), il est intéressant d'effectuer ici les calculs dans ce cas particulier, c'est-à-dire pour $\theta = \pi/2$. Les intégrales doubles deviennent alors des intégrales simples en γ et ρ_θ devient simplement ρ_a (éq. II.5.36). On obtient alors les solutions analytiques suivantes :

$$\begin{aligned} Q_{EXT}^\perp &= \text{Re} \left\{ 2 - \pi \mathcal{H}_{-1} [\rho_a (1 - i \tan \beta)] + \pi i \tan \beta J_1 [\rho_a (1 - i \tan \beta)] \right\} \\ Q_{ABS}^\perp &= 1 - \frac{\pi}{2} \left[\mathcal{H}_{-1} (2\rho_a \tan \beta) - \frac{\rho_a \tan \beta}{[1 + \rho_a^2 \tan^2 \beta]^2} \right] \\ Q_{SCA}^\perp &= \frac{2}{3} \rho_a^2 {}_1F_2 \left(1; \frac{3}{2}, \frac{5}{2}; -\frac{\rho_a^2}{4} \right) = \pi \mathcal{H}_1(\rho_a) \end{aligned} \quad (\text{II.5.45})$$

où la fonction $\mathcal{H}_n(x)$ est la fonction de Struve d'ordre n , qui est une fonction analytique Matlab[®] symbolic. La dernière équation donnant Q_{SCA}^\perp pour des cylindres diélectriques avec incidence normale a déjà été obtenue par Van de Hulst (1981) ; elle a été utilisée pour discuter la validité de l'approximation DA comparée à la solution exacte sur la figure II.22. Notons que dans ce cas particulier, les sections efficaces sont directement tirées des relations (II.5.45) en multipliant par $G = 4a^2/R$. On constate bien sur cette figure l'excellence de l'approximation DA pour une incidence normale à l'axe du cylindre puisqu'elle est quasiment confondue avec la solution exacte pour tout le domaine de paramètres de taille.

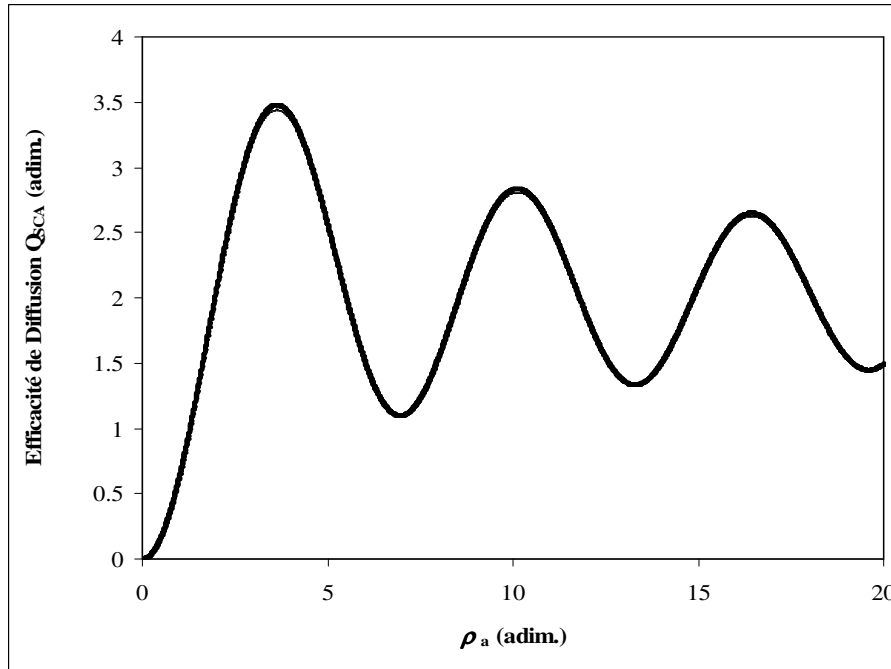


Figure II.22 : Comparaison du tracé des efficacités Q_{SCA}^\perp pour un cylindre long diélectrique avec incidence normale d'indice $n_r = 1,03$ en fonction du déphasage ρ_a . La solution exacte (—) est calculée par la théorie de Lorenz-Mie (Bohren et Huffman, 1983 ; éqs. II.3.34-35) ; elle est comparée à la solution approchée (- -) donnée par l'approximation DA (éq. II.5.45).

Concernant le cas plus général de cylindres longs orientés au hasard, un code de calcul sous Matlab® a été développé pour des particules mono- ou polydispersées de propriétés optiques quelconques en utilisant les relations présentées dans le cadre de l'approximation DA. Il a permis notamment de réaliser la figure II.23 sur laquelle on a comparé différentes approches pour le calcul des sections efficaces de cylindres longs. On constate tout d'abord sur cette figure que même pour une faible élongation $R = 1/5$, la solution exacte pour des cylindres réels donnée par l'approche T-matrice ne permet pas de dépasser un déphasage supérieur à $\rho_a = 0,2$. L'examen des valeurs numériques dans cette zone permet de conclure néanmoins que l'approximation DA cylindres longs est très bonne dès $\rho_a = 0,1$ dans ce cas, ce qui est encore meilleur que dans les cas précédents et très satisfaisant en regard de la faible élongation considérée. Ce n'est par contre pas le cas de l'approximation très répandue par une sphère de volume équivalent (préférable à la surface dans ce cas) qui est mauvaise aux faibles valeurs de déphasage et diverge totalement vers $\rho_a = 2$. Ce phénomène est bien sûr accentué pour des cylindres de plus grande élongation $R = 1/50$ pour lesquels il est totalement illusoire de vouloir travailler avec ce type d'approche, alors qu'il est également impossible d'obtenir la moindre valeur théorique par l'approche T-matrice.

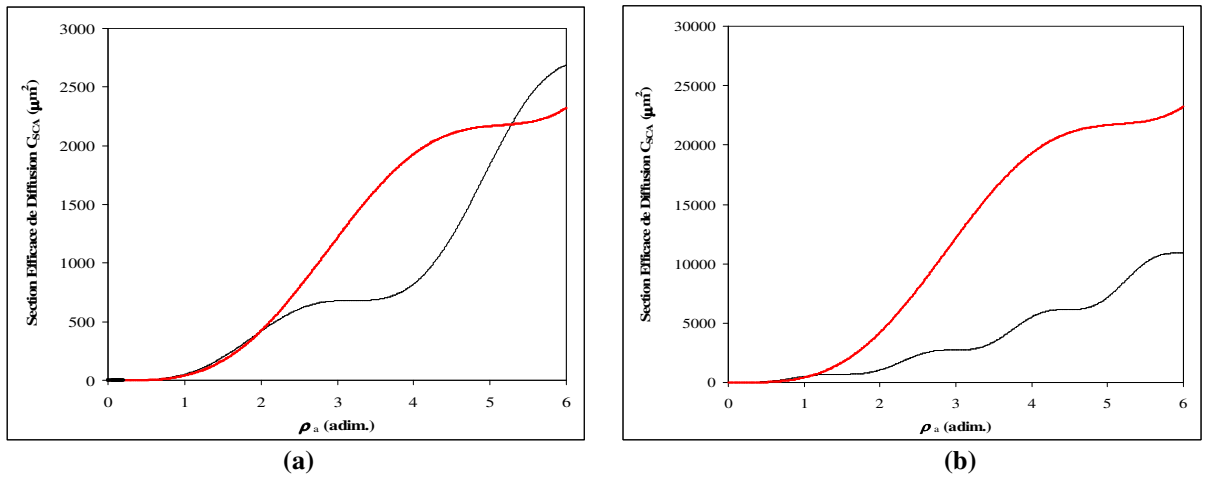


Figure II.23 : Comparaison du tracé des sections efficaces \overline{C}_{SCA} pour des cylindres diélectriques orientés au hasard d'indice $n_r = 1,03$ dans les cas d'une faible élongation (a) $R = 1/5$ ou d'une forte élongation (b) $R = 1/50$ et en fonction du déphasage ρ_a . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998) jusqu'à la limite permise par le code sur la figure (a), soit $\rho_a = 0,2$; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (—) (éqs. II.5.44), et par la théorie de Lorenz-Mie pour une sphère de volume équivalent (—).

5.3.1.2- Fonction de Phase

Dans le cas général, la fonction de phase pour l'approximation DA sera facilement déduite des relations (II.5.35 et 37), en utilisant la définition pour des cylindres longs préalablement établie (éq. II.3.37), à partir des parties réelle et imaginaire de $A(\theta, \theta)$:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{A(\theta, \theta)\} &= \int_0^{\pi/2} [1 - \exp(-\rho_\theta \tan \beta \cos \gamma) \cos(\rho_\theta \cos \gamma)] \cos(z_\theta \sin \gamma) \cos \gamma d\gamma \\ \operatorname{Im}\{A(\theta, \theta)\} &= \int_0^{\pi/2} \exp(-\rho_\theta \tan \beta \cos \gamma) \sin(\rho_\theta \cos \gamma) \cos(z_\theta \sin \gamma) \cos \gamma d\gamma \end{aligned} \quad (\text{II.5.46})$$

on obtient :

$$p_{cyl}(\Theta, \theta) = \frac{|T(\Theta, \theta)|^2}{\pi x_\theta Q_{SCA}(\theta)} = \frac{x_\theta |A(\Theta, \theta)|^2}{\pi Q_{SCA}(\theta)} = \frac{x_a [\text{Re}\{A(\Theta, \theta)\}^2 + \text{Im}\{A(\Theta, \theta)\}^2]}{\pi Q_{SCA}(\theta) \sin \theta} \quad (\text{II.5.47})$$

Dans cette relation $Q_{SCA}(\theta)$ est obtenue par différence des intégrandes de (II.5.39-40), ce qui permet d'avoir la fonction de phase en moyennant sur toutes les orientations possibles des cylindres :

$$\overline{p_{cyl}(\Theta)} = \int_0^{\pi/2} \frac{x_a [\text{Re}\{A(\Theta, \theta)\}^2 + \text{Im}\{A(\Theta, \theta)\}^2]}{\pi Q_{SCA}(\theta)} d\theta \quad (\text{II.5.48})$$

Bien évidemment, on pourra utiliser la relation (II.5.48) pour des cas plus simples, comme le cylindre diélectrique ($\tan \beta = 0$) ou bien l'incidence normale ($\theta = \pi/2$). Comme cela a déjà été mentionné, il est fondamental de ne pas oublier que dans la définition actuelle de la fonction de phase de cylindres longs, la normalisation se fait dans le plan (c'est réellement le cas de la diffusion pour $R \leq 1/10$, voir Bohren et Huffman, 1983), et est donnée par l'éq. (II.3.38) :

$$\int_0^{2\pi} p_{cyl}(\Theta) d\Theta = 2 \int_0^\pi p_{cyl}(\Theta) d\Theta = 1 \quad (\text{II.3.38})$$

En vue de la comparaison des valeurs obtenues avec des approches rigoureuses pour des cylindres réels (Mishchenko et Travis, 1998), ainsi que pour l'utilisation de ces valeurs pour des problèmes de transfert de rayonnement, il est nécessaire de renormaliser la fonction de phase sur 4π stéradians (eq. II.2.35). *A priori*, le problème est simple pour des particules à symétrie de révolution dont les propriétés ne dépendent pas de l'azimut Φ , puisqu'il suffit d'effectuer :

$$p(\Theta) = \frac{p_{cyl}(\Theta)}{2\pi \int_0^\pi p_{cyl}(\Theta) \sin \Theta d\Theta} \approx \frac{p_{cyl}(\Theta)}{2\pi \sum_{i=1}^{2N} p_{cyl}(\Theta_i) w_i} \quad (\text{II.5.49})$$

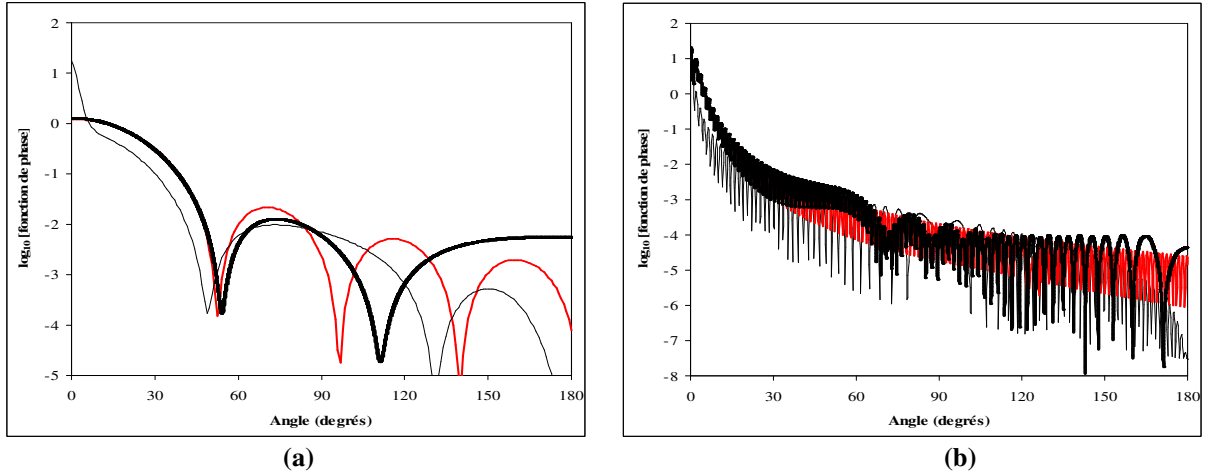


Figure II.24 : Comparaison des fonctions de phase dans le plan $p_{cyl}^\perp(\Theta)$ pour un cylindre long diélectrique avec incidence normale d'indice $n_r = 1,03$ et d'élongation $R = 1/5$ pour un faible déphasage (a) $\rho_a = 0,2$ et pour un déphasage plus élevé (b) $\rho_a = 6$ en fonction de l'angle de diffusion Θ . La solution exacte (—) est calculée par la théorie de Lorenz-Mie (Bohren et Huffman, 1983 ; eq. II.3.37) ; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (- -) (eq. II.5.47), et par l'approximation DAFOG (—) (eq. II.5.57).

En réalité, l'intégrale du dénominateur est numériquement très difficile à réaliser car la fonction varie très rapidement sur 7 à 10 ordres de grandeurs (d'autant plus que le déphasage ρ_a est grand). Les algorithmes classiques sont donc très mal adaptés à ce type de fonction et on doit alors envisager une quadrature d'ordre très élevé. Parce qu'elle présente un point de quadrature en $\Theta = 0$, la quadrature de Lobatto est plus intéressante que la quadrature de Gauss. Nous avons développé une méthode de renormalisation en utilisant une quadrature de Lobatto $2N = 96$ qui s'avère correcte avec moins de 15% d'erreur jusqu'à $\rho_a = 6$ (éq. II.5.49). Cependant, pour des valeurs plus élevées de déphasage, il est nécessaire d'approximer l'intégrale par des méthodes plus robustes, une des seules possibilités semblant toujours convenir consiste à utiliser une méthode des trapèzes avec un nombre très élevé de points ($\sqrt{2.10^5} \rho_a$ points au minimum sont conseillés sur π radians), ce qui augmente fortement les temps calcul. Un code de calcul traitant de l'ensemble de la problématique, c'est-à-dire du calcul des fonctions de phase de cylindres quelconques orientés au hasard, mono- ou polydispersés ainsi que de la renormalisation au cylindre réel a été développé sous Matlab®. Ce code gère la précision pour le calcul des intégrales (II.5.46) qui est un problème numérique encore plus épineux que pour des géométries dérivant de la sphère ; il peut également générer des matrices $[n, n]$ renormalisées nécessaires au développement des méthodes S_n pour l'utilisation de la fonction de phase exacte dans la résolution de l'équation des transferts radiatifs (voir chapitre 3). Il a permis en particulier d'obtenir les figures II.24-26 et donc d'alimenter la discussion qui s'ensuit.

Tout d'abord, la figure II.24 se limite au cas de la fonction de phase de cylindres avec incidence normale pour lesquels il existe une solution exacte par l'approche Lorenz-Mie (éq. II.3.37) qui ne pose aucun problème. On constate sur cette figure que l'approximation DA est très bonne jusqu'à $\Theta = \pi/2$ dès les faibles valeurs de déphasage $\rho_a = 0,2$ ce qui est en accord avec ce que nous avons déjà constaté pour d'autres géométries. Si l'on augmente le déphasage, comme prévu, l'approximation devient encore meilleure et est quasiment confondue avec la solution exacte. Dans les deux cas, le paramètre d'asymétrie calculé peut être considéré comme identique.

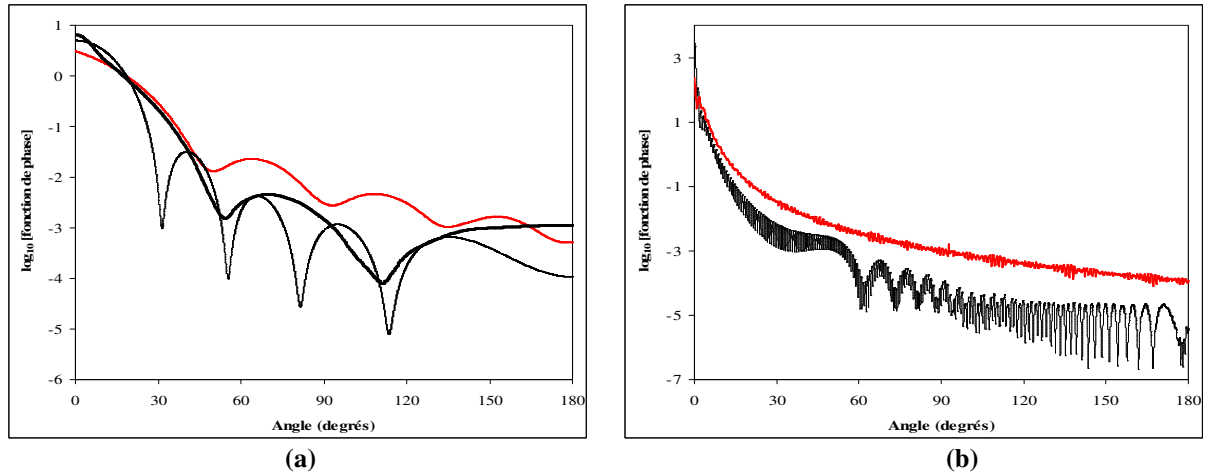


Figure II.25 : Comparaison des fonctions de phase renormalisées $\overline{p(\Theta)}$ pour des cylindres diélectriques orientés au hasard d'indice $n_r = 1,03$ et d'élongation $R = 1/5$ pour un faible déphasage (a) $\rho_a = 0,2$ et pour un déphasage plus élevé (b) $\rho_a = 6$ en fonction de l'angle de diffusion Θ . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998) pour $\rho_a = 0,2$; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (- -) (éqs. II.5.48-49), et par la théorie de Lorenz-Mie pour une sphère de volume équivalent (—).

La figure II.25 permet d'aborder le problème de renormalisation puisque l'on présente la fonction de phase de cylindres orientés au hasard normalisée sur 4π stéradians. Outre qu'il est intéressant de remarquer par rapport à la figure précédente l'effet de lissage de l'orientation au hasard, on constate que pour les faibles déphasages ($\rho_a = 0,2$) pour lesquels on dispose d'une solution théorique T-matrice, l'approximation DA est encore très correcte mais moins bonne que sur la figure II.24 qui est normalisée dans le plan. Il s'agit bien ici d'un problème pernicieux de renormalisation qui reste malgré tout raisonnable à cette valeur de déphasage (la

valeur du paramètre d'asymétrie obtenue par l'approximation DA vaut $g = 0,8950$ au lieu de $g = 0,9294$ pour la valeur exacte). Le problème de renormalisation s'accroissant avec le déphasage mais l'approximation DA devenant alors meilleure, on peut considérer que l'on obtient une très bonne approximation dans tout le domaine de paramètres de taille, alors qu'il n'est plus possible d'avoir de solution exacte dès l'élongation représentée sur la figure et égale à $1/5$. On constate également que l'approximation par une sphère équivalente n'est jamais satisfaisante, et ceci d'autant plus que l'on augmente le paramètre de taille. Elle conduit en effet à une forte sous estimation de la diffusion en surestimant le paramètre d'asymétrie ($g = 0,9596$ pour $0,9294$ exact à $\rho_a = 0,2$, et $g = 0,9944$ pour $0,9789$ par l'approximation DA pour $\rho_a = 6$).

En guise de conclusion, on notera que le problème de renormalisation au cylindre réel, associé au calcul des intégrales (II.5.46), extrêmement difficiles à évaluer avec précision lorsque ρ_a augmente est à l'origine de temps calcul qui peuvent devenir conséquents, surtout lorsque l'on travaille avec une distribution de tailles qui nécessite une intégration supplémentaire (éqs II.2.40 et 49). A titre d'exemple, avec les moyens calcul dont nous disposons actuellement (biprocasseur Xéon 2,8 GHz), le calcul de la fonction de phase (et des propriétés angulaires associées) d'un micro-organisme de type *Rhodospirillum* avec distribution de tailles ($R = 1/5$ et $\rho_a = 0,7$) prend environ 5 jours CPU ; le même calcul pour *Arthrospira* ($R = 1/50$ et $\rho_a = 12$) environ 50 jours CPU.

5.3.2- Approximation DAFOG pour la Fonction de Phase de Cylindres Longs

Pour un cylindre long légèrement absorbant de rayon a , il est possible de déduire très facilement la contribution de l'optique géométrique à la fonction de phase (partie transmise) à partir des relations établies pour la sphère et utilisées pour avoir $|T(\Theta, \theta)|^2$, en introduisant simplement la dépendance de l'incidence θ , on déduit de la définition (II.5.47) :

$$p_{cyl, TRANS}(\Theta, \theta) = \frac{\sin \theta}{\pi Q_{SCA} x_a \left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\}} \quad (II.5.50)$$

Cette relation s'intègre facilement pour des cylindres orientés au hasard :

$$\overline{p_{cyl, TRANS}(\Theta)} = \left[4 Q_{SCA} x_a \left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\} \right]^{-1} \quad (II.5.51)$$

On remarque que dans ce cas, l'expression obtenue dépend du paramètre de taille puisqu'on travaille dans le plan, à l'opposé du résultat obtenu pour des particules dont la forme dérive de la sphère.

La contribution de la diffraction de Fraunhofer se calcule quant à elle de façon très différente des cas précédents, puisque la section géométrique du cylindre se présente sous la forme d'un rectangle au lieu d'un disque. Si l'on procède par analogie avec la sphère et en considérant dans un premier temps uniquement les rayons d'incidence normale, on a pour un cylindre fini de section géométrique $G = 2aL = 4a^2/R$ une fonction d'amplitude pour un rectangle opaque approchée par (Bohren et Huffman, 1983) :

$$S(\Theta, \Phi) = \frac{k^2(1 + \cos \Theta)}{4\pi} \int_{-a-b}^a \int_{-a-b}^b \exp[-ik \sin \Theta (\tau \cos \Phi + \gamma \sin \Phi)] d\tau d\gamma \quad (II.5.52)$$

En intégrant et en reportant dans la définition générale de la fonction de phase (II.2.34), on arrive à :

$$p_{DIF}(\Theta, \Phi) = \frac{1}{4R Q_{SCA}} \left[\frac{(1 + \cos \Theta) \sin(x_a \sin \Theta \sin \Phi)}{\pi \sin \Theta \sin \Phi} \right]^2 \left[\frac{\sin\left(\frac{x_a}{R} \sin \Theta \cos \Phi\right)}{\frac{x_a}{R} \sin \Theta \cos \Phi} \right]^2 \quad (II.5.53)$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, pour des cylindres longs (en pratique dès R inférieur à 1/10), tout le rayonnement est diffusé dans le plan perpendiculaire à l'axe du cylindre selon l'angle Θ , et donc on obtient la limite pour le cylindre long $\lim_{R \rightarrow 0} [p(\Theta)]$ en intégrant sur Φ . Si de plus on réintroduit la dépendance vis-à-vis de l'angle d'incidence θ en remplaçant x_a par x_θ (équ. II.5.36), on obtient finalement :

$$p_{cyl, DIF}(\Theta, \theta) = \frac{\pi}{4 Q_{SCA} x_\theta} \left[\frac{(1 + \cos \Theta) \sin(x_\theta \sin \Theta)}{\pi \sin \Theta} \right]^2 \quad (\text{II.5.54})$$

Enfin, une intégration sur toutes les directions donne la relation cherchée valable pour des cylindres longs orientés au hasard :

$$\begin{aligned} \overline{p_{cyl, DIF}(\Theta)} &= \frac{1}{4 \pi Q_{SCA} x_a} \int_0^{\pi/2} \left[\frac{(1 + \cos \Theta) \sin\left(\frac{x_a \sin \Theta}{\sin \theta}\right)}{\pi \sin \Theta} \right]^2 \sin^2 \theta d\theta \\ \overline{p_{cyl, DIF}(0)} &= \frac{x_a}{2 Q_{SCA}} \end{aligned} \quad (\text{II.5.55})$$

En sommant les deux contributions comme nous l'avons déjà fait, on obtient la relation générale donnant la fonction de phase de cylindres longs légèrement conducteurs par l'approximation DAFOG :

$$\overline{p_{cyl}(\Theta)} = \frac{1}{4 Q_{SCA} x_a} \left[\left\{ \tan^2 \beta \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} - 2\mu \right]^2 + \left[\frac{\Theta^2}{2\mu(1 + \tan^2 \beta)} + 2\mu \right]^2 \right\}^{-1} + \int_0^{\pi/2} \left[\frac{(1 + \cos \Theta) \sin\left(\frac{x_a \sin \Theta}{\sin \theta}\right)}{\pi \sin \Theta} \right]^2 \sin^2 \theta d\theta \right] \quad (\text{II.5.56})$$

et pour des cylindres diélectriques :

$$\overline{p_{cyl}(\Theta)} = \frac{1}{4 Q_{SCA} x_a} \left[\frac{4\mu^2}{(4\mu^2 + \Theta^2)^2} + \int_0^{\pi/2} \left[\frac{(1 + \cos \Theta) \sin\left(\frac{x_a \sin \Theta}{\sin \theta}\right)}{\pi \sin \Theta} \right]^2 \sin^2 \theta d\theta \right] \quad (\text{II.5.57})$$

Rappelons encore que dans cette approximation, la normalisation n'est assurée que si l'on prend $Q_{SCA} = 2$ et si $\tan \beta$ reste inférieure à 1/2. Bien évidemment, pour pouvoir être utilisée pour des cylindres réels, cette fonction de phase devra être renormalisée de la même façon que l'approximation DA à partir de la relation (II.5.49). Si l'on élude ce problème dans un premier temps, on peut vérifier sur la figure II.24 où l'on travaille dans le plan avec incidence normale à l'axe du cylindre que l'approximation DAFOG n'est, comme attendu, pas correcte pour un faible déphasage $\rho_a = 0,2$ mais devient intéressante pour $\rho_a = 6$, bien que présentant le défaut structurel de surestimer les faibles valeurs de l'angle de diffusion et, pour le cylindre, de sous estimer les fortes valeurs, ce qui n'était pas le cas des géométries dérivant de la sphère. Comme on peut le constater sur la figure II.26, ce problème est encore accentué par la renormalisation pour le cylindre réel orienté au hasard car comme nous l'avons déjà discuté pour la sphère, l'approximation DAFOG conduit structurellement à une normalisation initiale parfois médiocre, ce qui accroît la difficulté de la renormalisation sur 4π stéradians. Ainsi, pratiquement, même si cette approximation peut s'avérer correcte dans le plan et très utile aux fortes valeurs de déphasage ρ_a elle sera ici difficile à utiliser en raison des écarts importants de renormalisation auxquels elle peut conduire.

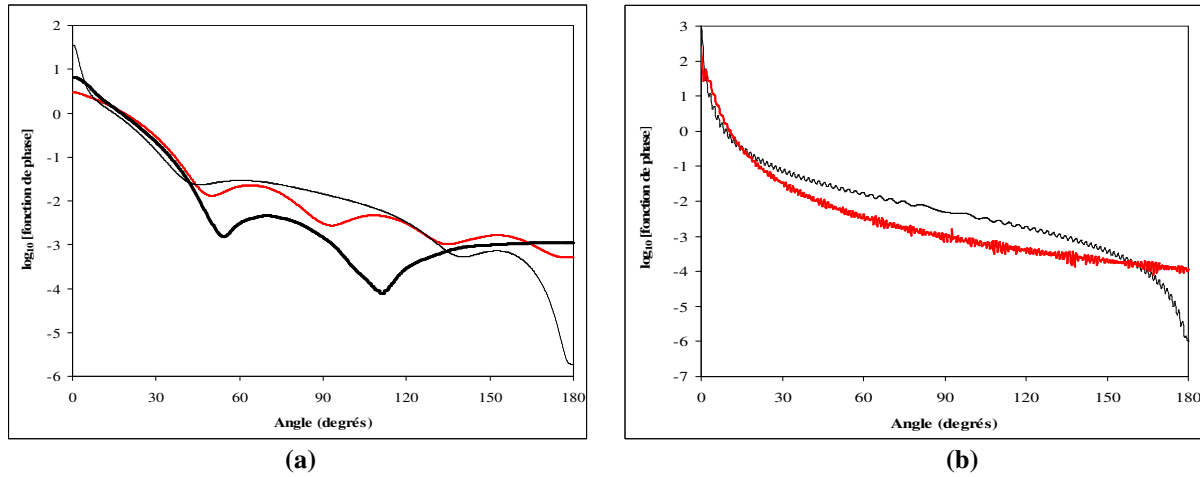


Figure II.26 : Comparaison des fonctions de phase renormalisées pour des cylindres diélectriques orientés au hasard d'indice $n_r = 1,03$ et d'elongation $R = 1/5$ pour un faible déphasage (a) $\rho_a = 0,2$ et pour un déphasage plus élevé (b) $\rho_a = 6$ en fonction de l'angle de diffusion θ . La solution exacte (—) est calculée par l'approche T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998) pour $\rho_a = 0,2$; elle est comparée aux solutions approchées données par l'approximation DA (- -) (éqs. II.5.48-49), et par l'approximation DAFOG (—) (éqs. II.5.49 et 57).

5.4- Conclusions et Critères de Choix pour les Applications Envisagées

Sans chercher à reprendre ici en détail les conclusions de chaque partie, il est possible de résumer un certain nombre de faits esquissés au cours de ce chapitre, et qui ont d'ailleurs prévalu lors de sa rédaction.

Tout d'abord, comme on pourra s'en rendre compte dans le chapitre suivant, il est primordial d'être convaincu de la nécessaire précision avec laquelle on doit accéder aux propriétés radiatives des particules si l'on espère avoir ensuite une bonne description du champ d'irradiance au sein du milieu complexe considéré. En effet, les incertitudes initiales seront ensuite amplifiées par les phénomènes d'absorption et de diffusion multiple, de sorte que des erreurs d'un à deux ordres de grandeur sur de faibles transmissions ne sont pas à exclure.

Bien qu'il s'agisse d'un domaine actuellement en pleine évolution (Mishchenko *et al.*, 2000), la recherche et le développement de méthodes de résolution permettant de calculer exactement les propriétés radiatives de particules se heurte à la capacité actuelle des calculateurs, notamment pour des particules dont la forme s'écarte sensiblement de la sphère. En particulier, nous avons vérifié que pour des micro-organismes, à l'exception des plus petits d'entre eux, il est hors de question d'espérer obtenir des solutions rigoureuses, sauf si leur forme ne diffère pas trop de la sphère. Dans ces derniers cas cependant, le problème peut être simplifié en utilisant l'approximation de Rayleigh-Gans (Wyatt, 1968), ou en travaillant avec des sphères équivalentes en surface ou volume (plutôt pour la fonction de phase d'ailleurs), mais le domaine d'application reste marginal en regard de la diversité du monde microbien.

A l'opposé, l'utilisation de relations semi-empiriques au cas par cas, outre qu'elle n'est absolument pas prédictive, s'est révélée généralement désastreuse, et il n'est pas concevable d'envisager ce type d'approche pour une description correcte du transfert de rayonnement dans les milieux hétérogènes complexes.

Comme nous le laissons entendre en conclusion de notre paragraphe 4 sur les sphères, la seule approximation réaliste pour des particules qui présentent les caractéristiques de micro-organismes, est l'approximation de diffraction anormale (Van de Hulst, 1981). Nous avons clairement montré qu'elle pouvait s'appliquer dans tout le domaine de paramètres de taille caractérisant le monde microbien, y compris pour les plus petites tailles où sa limite devient équivalente à l'approximation RG. De plus, pour un certain nombre de géométries (sphéroïdes, cylindres,...), il est possible d'obtenir des solutions analytiques pour les sections efficaces, ce qui est un gage de temps calcul raisonnable. Ce dernier problème reste cependant important pour le calcul des propriétés angulaires de particules de grande taille et de forte elongation, mais nous avons alors

proposé de faire dégénérer les solutions vers l'approximation DAFOG (sous certaines réserves) en combinant l'optique géométrique et la diffraction de Fraunhofer. L'évolution constante des performances des calculateurs doit de toute façon inciter à l'optimisme dans ce domaine.

Le seul défaut de l'approximation DA systématiquement constaté concerne les propriétés angulaires aux faibles valeurs de l'angle d'incidence θ . Cette caractéristique est un fait connu dans la littérature (Asano et Sato, 1980) car proche de l'axe de symétrie, l'approximation ne prend pas en compte les phénomènes d'effets de bord, ni la réflexion rasante. Cependant, il a été clairement établi que l'approximation DA donnait globalement de très bons résultats, et de plus pouvait aisément se formuler pour une très grande diversité de géométries de particules présentant une symétrie de révolution (bien adaptée à la diversité du monde microbien), même si dans le cadre de ce travail nous nous sommes limités de façon pragmatique à quelques formes générales.

Suivant alors Van de Hulst (1981) dans ses propos emphatiques, nous concluons que dans le cadre des applications envisagées dans ce travail (mais cela est vrai aussi dans un contexte beaucoup plus général en procédique), l'approximation DA génère probablement des relations parmi les plus utiles dans le domaine de la théorie de l'interaction onde-particule. Son utilisation nécessite cependant de connaître parfaitement au préalable, la distribution de tailles et si possible de façon prédictive, les propriétés optiques de la particule, c'est-à-dire les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe. Si nous avons déjà montré au paragraphe 4 que le calcul prédictif de la partie réelle de l'indice de réfraction d'une particule pseudo-homogène n'était pas aisé dans tout le domaine de paramètres de taille et pouvait nécessiter une détermination expérimentale, nous n'avons encore rien dit concernant la partie imaginaire de l'indice de réfraction, responsable de l'absorption par la particule. Ce problème, crucial pour des applications mettant en jeu des micro-organismes photosynthétiques, est fortement relié à l'équipement pigmentaire de chaque espèce, et particulièrement à ses caractéristiques d'absorption *in vivo*. Tous ces points font en partie l'objet du dernier paragraphe de ce chapitre.

6- Calcul Prédictif des Propriétés Optiques et Radiatives de Micro-organismes et Validation par des Expériences de Diffusion Simple

Comme nous venons de le rappeler, le calcul prédictif des propriétés radiatives (utilisant la démarche qui vient d'être développée au cours de ce chapitre), nécessaires à tout processus de modélisation des phénomènes de transfert de rayonnement, est lui-même assujéti à la connaissance des propriétés optiques du milieu matériel, et en particulier des particules. Si l'on souhaite rester dans une démarche de modélisation prédictive, il est donc nécessaire de développer des méthodes d'estimation *a priori* de ces propriétés optiques, aussi bien pour la partie réelle que pour la partie imaginaire de l'indice de réfraction, responsable du phénomène d'absorption. Dans le cas de micro-organismes, cet objectif nécessite, plutôt qu'une classique approche macromoléculaire, une analyse structurale de la cellule qui est responsable des caractéristiques optiques essentielles.

6.1- Calcul des Propriétés Optiques des Particules

6.1.1- Partie Réelle (Diffusion)

Concernant la partie réelle de l'indice de réfraction n_λ (ou bien, ce qui revient au même, la constante diélectrique $\epsilon_{r,\lambda}$), nous avons déjà largement abordé l'existence de règles de composition au paragraphe 2 qui permettent de travailler avec des particules pseudo-homogènes, ce qui est à l'heure actuelle incontournable. Nous avons alors insisté sur le fait que toutes ces relations, théoriques ou semi-empiriques, ne sont valables que si les différentes structures élémentaires sont petites devant la longueur d'onde considérée, ce qui est loin de correspondre à tous les cas pratiques. D'autre part, l'utilisation de ces règles suppose que l'on connaisse avec précision les propriétés optiques des structures elles-mêmes. A ce propos, nous avons déjà mentionné l'excellent travail de Wyatt (1968, 1970, 1972) pour des micro-organismes procaryotes diélectriques qui permet d'accéder à

un certain nombre de données fiables ; il reste malgré tout beaucoup d'inconnues concernant d'autres types de micro-organismes comme les cyanobactéries, les eucaryotes et en particulier les micro-algues.

S'il s'avère impossible de travailler avec les règles de composition pour une raison ou pour une autre, il est alors possible de travailler par identification à partir des efficacités, comme cela a été présenté au paragraphe 4. Cette approche nécessite néanmoins d'être en mesure de calculer de façon rigoureuse l'efficacité de particules composites, or nous avons déjà signalé que ce problème était extrêmement délicat et limité à des sphères ou sphéroïdes de petite taille (Bohren et Huffman, 1983 ; Mishchenko *et al.*, 1996). Reste alors la détermination expérimentale par une méthode inverse utilisant par exemple les informations de réflexion ou de transmission obtenues à partir d'une sphère d'intégration. La fiabilité de la méthode nécessite d'une part d'être certain de pouvoir travailler à une longueur d'onde rigoureusement non absorbée, et d'autre part de disposer de relations précises pour le calcul des sections efficaces, incluant bien sûr une description détaillée de la forme et de la distribution de tailles des particules. Cette approche, qui nécessite de travailler en diffusion simple, sera abordée lors du prochain paragraphe.

Pour terminer cette partie sur une note positive, bien qu'il apparaisse clairement que des travaux complémentaires soient nécessaires dans ce domaine, il faut insister sur le fait que notre expérience sur différents micro-organismes semble montrer que l'indice de réfraction diffère très peu à l'intérieur des grandes catégories de micro-organismes. En effet, même si ces résultats seront plutôt discutés au chapitre 3, on peut déjà rapporter ici qu'il est remarquable de constater que pour la bactérie photosynthétique *Rhodospirillum rubrum*, les règles de compositions qui s'appliquent alors conduisent à une valeur théorique moyenne $n_\lambda = 1,386$ qui a été validée expérimentalement, ce qui est rigoureusement identique à la valeur obtenue par Ross et Billing (1957) pour des *Bacillus a priori* fort différents. De même, notre expérience sur d'autres procaryotes comme *Pseudomonas*, des cyanobactéries, des eucaryotes comme les levures ou des micro-algues, ainsi que d'autres données de la littérature utilisant éventuellement les relations de Kramers-Krönig (Dudley Bryant *et al.*, 1969 ; Tuminello *et al.*, 1997) nous amènent à proposer les fourchettes suivantes :

Procaryotes : $1,38 \leq n_\lambda \leq 1,41$

Cyanobactéries : $1,45 \leq n_\lambda \leq 1,47$

Eucaryotes : $1,51 \leq n_\lambda \leq 1,53$

6.1.2- Partie Imaginaire (Absorption)

6.1.2.1- Propriétés Spectrales

La partie imaginaire κ_λ de l'indice de réfraction de la particule caractérise ses capacités à absorber le rayonnement. Comme nous le verrons au chapitre suivant, un micro-organisme non photosynthétique généralement considéré comme un diélectrique parfait peut en réalité absorber très légèrement le rayonnement visible dans le domaine du bleu et du vert, en raison de l'existence de certains constituants cellulaires. Cette absorption demeure néanmoins extrêmement faible (mais quantifiable avec des techniques optiques adaptées), et seuls les micro-organismes photosynthétiques captent efficacement le rayonnement grâce à leurs pigments. La teneur et la composition en pigments, encore plus que l'architecture des centres et des antennes photosynthétiques, est une véritable caractéristique de chaque micro-organisme, qui lui confère une signature spectrale unique. Il est donc primordial de disposer d'une méthode prédictive pour calculer κ_λ , d'autant plus que sa valeur dépend énormément de la longueur d'onde et peut varier de plusieurs ordres de grandeur sur le domaine spectral étudié. Compte tenu de ce que nous venons de dire, il est évident qu'à la base de la démarche, il faut disposer de la teneur en pigments pour chaque catégorie présente dans le micro-organisme considéré. On peut alors espérer obtenir la propriété spectrale recherchée pour chaque longueur d'onde par convolution des spectres d'absorption des pigments purs. En raison de la forte variabilité spectrale dont nous venons de faire état, le calcul devra être effectué pour un grand nombre de longueurs d'ondes, même si l'on souhaite ensuite travailler avec des coefficients moyens (en pratique tous les un ou deux nanomètres).

La difficulté majeure de l'entreprise réside dans le fait que les pigments *in vivo* présentent des caractéristiques d'absorption différentes de celles de leurs spectres à l'état pur, obtenus généralement dans des solvants organiques. Ces modifications conduisent notamment à des décalages de pics qui peuvent aller de quelques nanomètres à plus de 100 nanomètres ! Il est donc nécessaire de disposer de banques de spectres de pigments purs « *in vivo* », et non dans des solvants comme c'est généralement le cas. Si les données abondent pour cette dernière catégorie, il n'en va pas de même pour les données qui nous intéressent, et la présentation de la méthode prédictive qui suit doit beaucoup à l'existence initiale d'une seule petite banque de données de

coefficients d'absorption massiques de pigments *in vivo* proposée par Bidigare *et al.* (1990). Nous avons découvert sur le tard que des auteurs qui s'intéressent à la détermination quantitative des teneurs en pigments dans le phytoplancton des océans à partir de mesures satellitaires (le problème inverse) avaient développé une méthode assez similaire (Morel et Bricaud, 1981), reprise plus récemment par Wozniak *et al.* (2000).

La première hypothèse simplificatrice de la méthode consiste à considérer la particule (le micro-organisme) comme pseudo-homogène, de la même façon que nous l'avons fait pour la partie réelle de l'indice de réfraction. Si cette idée peut choquer en raison du fait que les pigments sont en réalité localisés sur les membranes, les thylakoïdes, ou les chloroplastes, elle est malgré tout réaliste car le phénomène d'absorption correspond à un puits de rayonnement, et la façon dont ce rayonnement disparaît au sein de la particule n'a que peu d'importance. On peut alors définir un coefficient linéique d'absorption du milieu intracellulaire a_{cm} à partir de la définition donnée au chapitre premier (éq. I.2.62) qui met en jeu la partie imaginaire de l'indice de réfraction κ_λ .

$$a_{cm,\lambda} = \frac{4\pi \kappa_\lambda}{\lambda_0} = \sum_{i=1}^N Ea_{pig,i}(\lambda) \cdot C_{pig,i} \quad (II.6.1)$$

Dans cette relation, $Ea_{pig,i}$ et $C_{pig,i}$ sont respectivement le coefficient massique spectral d'absorption et la concentration massique de l'espèce pigmentaire i dans la cellule. Ainsi, le coefficient linéique et spectral d'absorption $a_{cm,\lambda}$ peut être calculé par convolution des spectres d'absorption de chaque espèce en solution *in vivo*. Ce coefficient caractérise les propriétés moléculaires du contenu en pigments de la cellule ; il n'est en aucun cas équivalent au coefficient linéique d'absorption de la particule a_λ qui ne peut lui être obtenu que par une approche de type Lorenz-Mie. Il correspond en fait à un cas limite dans lequel la particule n'existe pas !

$$a_{cm,\lambda} = \lim_{x \rightarrow 0} a_\lambda \quad \text{ou encore} \quad \lim_{x \rightarrow 0} \left[\frac{a_\lambda}{a_{cm,\lambda}} \right] = 1 \quad (II.6.2)$$

On peut néanmoins transformer la relation (II.6.1) pour en déduire la partie imaginaire de l'indice de réfraction, en introduisant à partir des relations développées au paragraphe 2.2.2 la fraction massique en pigment pour chaque catégorie $w_{pig,i}$:

$$C_{pig,i} = w_{pig,i} \rho_{sec} \frac{(1 - x_w)}{x_w} \quad (II.6.3)$$

ce qui conduit finalement à :

$$\kappa_\lambda = \frac{\lambda_0}{4\pi} \rho_{sec} \frac{1 - x_w}{x_w} \sum_{i=1}^N Ea_{pig,i}(\lambda) \cdot w_{pig,i} \quad (II.6.4)$$

x_w étant la fraction volumique en eau dans une cellule déjà discutée plus haut. Insistons encore sur le fait qu'il est indispensable de disposer des valeurs de $Ea_{pig,i}$ pour chaque longueur d'onde considérée et pour chaque type de pigment *in vivo* si l'on souhaite utiliser la relation (II.6.4).

A partir des données de Bidigare *et al.* (1990), nous avons constitué une petite banque de données pour différents pigments impliqués dans la composition des micro-organismes photosynthétiques qui nous intéressaient. Les données ont été obtenues soit à partir d'informations bibliographiques, soit à partir de nos propres expériences (pour les *Rhodospirillaceae* notamment) ; à l'heure actuelle, nous pouvons traiter les grandes familles de pigments suivantes : Chlorophylles a , b , c , Bacteriochlorophylle a , Caroténoïdes de protection et photosynthétiques (pour la photosynthèse classique), Caroténoïdes des *Rhodospirillaceae*, Phycoérythrine et Phycocyanine. A titre d'illustration, on peut voir sur les figures II.27-28, pour des micro-organismes aussi différents qu'une cyanobactérie (*A. platensis*) et qu'une bactérie pourpre (*Rs. rubrum*) les résultats obtenus par convolution de notre banque de données, à partir de la relation (II.6.4).

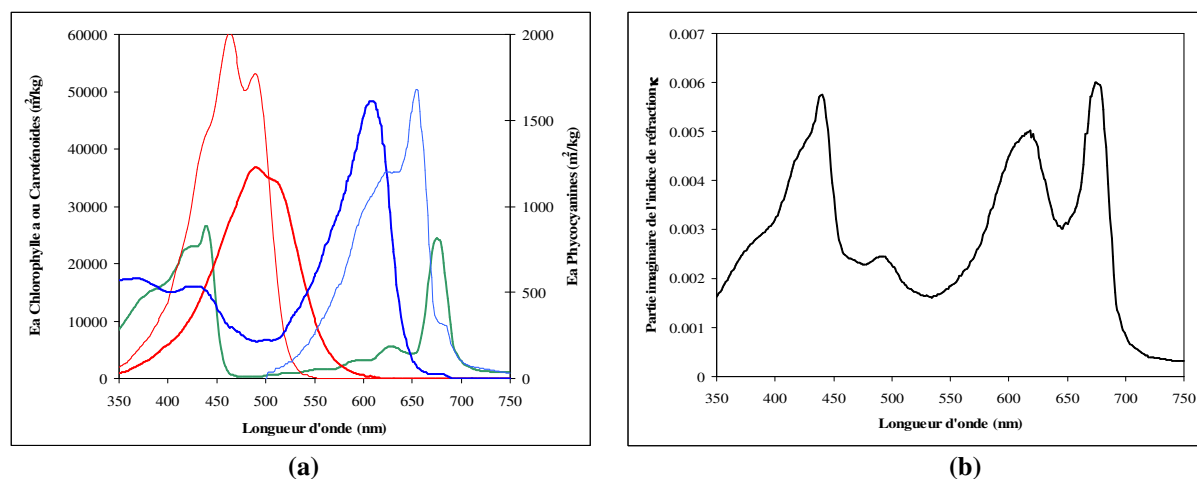


Figure II.27 : Reconstitution de la partie imaginaire de l'indice de réfraction κ_λ (b) d'*Arthrospira platensis* par convolution (éq. II.6.4) à partir des coefficients d'absorption *in vivo* des pigments purs (a). Les teneurs massiques utilisées sont respectivement 1,2% de chlorophylle a (—), 10,5% de phycocyanine (—), 7% d'allophycocyanine (—), et 0,35% de caroténoïdes (— et —).

Une première validation de la démarche consiste tout simplement à vérifier qu'il y a correspondance (qualitative dans un premier temps) avec les pics d'absorption obtenus par spectrophotométrie. Pour les exemples présentés, cette correspondance est parfaite, de même que pour la micro-algue eucaryote *Chlamydomonas reinhardtii* que nous avons également étudié (Pottier *et al.*, 2005). Il peut cependant exister de petits décalages dans certains cas car en raison d'architectures différentes des centres réactionnels, certains micro-organismes possédant les mêmes pigments peuvent présenter des pics d'absorption légèrement décalés (voir par exemple les espèces *Rhodospirillum* et *Rhodobacter*), ce qui oblige alors à une correction des données initiales.

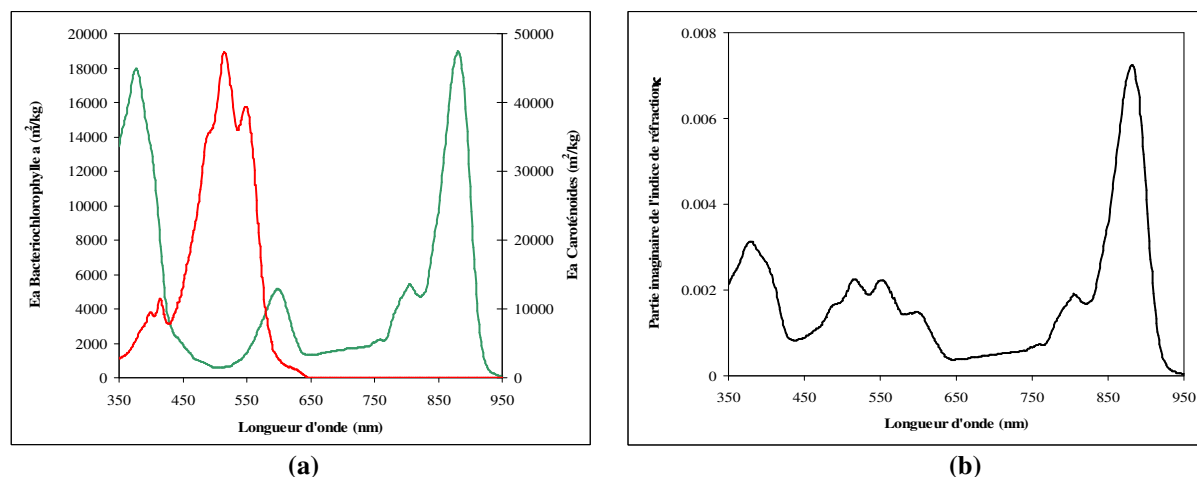


Figure II.28 : Reconstitution de la partie imaginaire de l'indice de réfraction κ_λ (b) de *Rhodospirillum rubrum* par convolution (éq. II.6.4) à partir des coefficients d'absorption *in vivo* des pigments purs (a). Les teneurs massiques utilisées sont 1,75% de bactériochlorophylle a (—) et 0,35% de caroténoïdes (spirilloxanthine et rhodovibrine —).

La validation quantitative des valeurs obtenues nécessite quant à elle des mesures de transmission et réflexion vraies (par exemple à l'aide d'une sphère d'intégration), puis d'une inversion de la solution en

condition de diffusion simple (voir infra). En effet, la connaissance des propriétés optiques de la particule (partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction), ainsi que sa forme et sa distribution de tailles permettent, comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, de calculer les sections efficaces d'absorption, et par suite, les coefficients massiques puis linéiques d'absorption (éqs. II.2.51-52), qui sont à la base de la modélisation des phénomènes de transfert de rayonnement, notamment du calcul de la transmission.

Insistons ici sur le fait que, contrairement à une démarche largement répandue dans la littérature, toute tentative d'obtenir le coefficient linéique d'absorption du milieu particulaire a_λ à partir du coefficient d'absorption du milieu intracellulaire a_{cm} sans avoir recours à une approche Lorenz-Mie est vaine et inutile.

6.1.2.2- Propriétés Moyennes sur le Spectre

Nous avons déjà mentionné le fait (au paragraphe 2.3) que l'obtention de coefficients (massiques ou linéiques) moyens en longueur d'onde sur un domaine spectral considéré devait se faire de façon rigoureuse *a posteriori*, à partir de leurs valeurs spectrales (éq. II.2.55). Pour des raisons évidentes de temps calcul, il peut apparaître intéressant de disposer d'une méthode d'estimation des propriétés radiatives moyennes directement à partir des propriétés optiques, en se basant sur la valeur d'un indice de réfraction complexe moyen, calculé *a priori* (voir éq. II.2.56). Ce problème revêt une importance considérable, notamment pour le calcul de la fonction de phase moyenne, car pour certains micro-organismes polydispersés, il est irréaliste de vouloir calculer 200 à 400 valeurs spectrales pour en faire la moyenne. Cette approche peut également s'avérer précieuse pour le calcul des coefficients d'absorption et de diffusion si elle est assez précise.

Dans la mesure où, comme nous l'avons déjà mentionné à plusieurs reprises, on considère que la partie réelle de l'indice de réfraction relatif n_r de la particule ne varie pas sur la partie du spectre considérée, il suffit alors d'être en mesure de calculer la partie imaginaire moyenne de l'indice de réfraction κ , la plus représentative possible de ce que serait le coefficient d'absorption moyenné après calcul.

La première étape consiste bien sûr à procéder à une simple moyenne des valeurs spectrales κ_λ obtenues à l'aide de l'éq. (II.6.4) sur le spectre considéré, conduisant ainsi à :

$$\kappa^\bullet = \frac{\int_{\lambda_m}^{\lambda_M} \kappa_\lambda d\lambda}{\Delta\lambda} \quad (\text{II.6.5})$$

Cependant, cette moyenne n'est pas suffisante car la théorie de Lorenz-Mie conduit à une relation non linéaire entre les propriétés optiques spectrales du milieu intracellulaire (κ_λ ou $a_{cm,\lambda}$) et les propriétés radiatives spectrales du milieu particulaire (a_λ). En pratique, nous avons déjà insisté sur le fait que le coefficient d'absorption linéique de la particule a_λ n'était égal au coefficient d'absorption du contenu intracellulaire $a_{cm,\lambda}$ qu'à la limite où la particule n'existait pas (éq. II.6.2). En réalité, seule la théorie de Lorenz-Mie permet de passer de l'un à l'autre de façon rigoureuse, et donc d'introduire un facteur de correction (obligatoirement inférieur à 1) spectral dont il faudra tenir compte pour l'estimation de la valeur de κ la plus représentative. A l'aide des définitions (II.2.52) et des relations (II.6.1-2), il est facile de montrer que le facteur de correction Q_λ^\bullet se met sous la forme :

$$0 < Q_\lambda^\bullet = \frac{a_\lambda}{a_{cm,\lambda}} = \frac{\bar{C}_{ABS}(\lambda)}{\bar{V}_p a_{cm,\lambda}} = \frac{\bar{C}_{ABS}(\lambda) \lambda_0}{\bar{V}_p 4\pi \kappa_\lambda} < 1 \quad (\text{II.6.6})$$

En faisant apparaître dans cette relation une définition générale du rapport de la section géométrique au volume d'une particule à symétrie de révolution Γ , et en introduisant un changement de variable sur la longueur d'onde à partir de la définition de la partie imaginaire du déphasage complexe $\rho'' = 4\bar{x}\kappa_{r,\lambda} = 2\bar{\rho} \tan \beta$ déjà utilisée, on montre que le facteur de correction se met simplement sous la forme générale :

$$Q_\lambda^\bullet = Q_{\rho''}^\bullet = 2\Gamma \frac{\bar{Q}_{ABS}(\rho'')}{\rho''} \quad (\text{II.6.7})$$

dans laquelle Γ est une fonction de la géométrie de la particule et de l'elongation R (ou T_V pour une particule de Tchebychev), et l'efficacité d'absorption $\bar{Q}_{ABS}(\rho'')$ est donnée par les relations appropriées à chaque géométrie étudiée précédemment. D'une façon rigoureuse, le facteur de correction moyen sur le spectre devra être obtenu par une intégration numérique des valeurs spectrales données par (II.6.7), cependant, si l'on accepte pour la correction (relative) de travailler en sphères équivalentes, on obtient dans ce cas $2\Gamma = 3/2$, soit (Morel et Bricaud, 1981) :

$$Q_{\rho^*}^* = \frac{3}{2} \frac{Q_{ABS}(\rho^*)}{\rho^*} \quad (\text{II.6.8})$$

De plus, à partir de l'éq. (II.4.17) qui donne l'efficacité d'absorption d'une sphère par l'approximation DA, on obtient une expression analytique du facteur de correction spectral :

$$Q_{\rho^*}^* = \frac{3}{2\rho^*} \left[1 + \frac{2e^{-\rho^*}}{\rho^*} + 2 \left(\frac{e^{-\rho^*} - 1}{\rho^{*2}} \right) \right] \quad (\text{II.6.9})$$

dont il est facile de vérifier que la limite, lorsque ρ^* tend vers 0, est bien égale à 1 (conformément à II.6.2).

Cette expression peut alors être intégrée sur le domaine spectral $\Delta\rho^*$ correspondant, entre le déphasage minimum ρ_m^* et le déphasage maximum ρ_M^* , de façon à obtenir le facteur de correction moyen :

$$Q^* = \frac{\int_{\rho_m^*}^{\rho_M^*} Q^*(\rho^*) d\rho^*}{Q^*(\rho^{**}) \Delta\rho^*} \quad (\text{II.6.10})$$

où ρ^{**} est tout simplement calculé à partir de la valeur moyenne de l'indice de réfraction $\rho^{**} = 4x\kappa_r^*$. L'intégration de (II.6.10) est analytique et conduit à la valeur du facteur de correction :

$$Q^* = \frac{3}{2\Delta\rho^* Q^*(\rho^{**})} \left[\ln \left(\frac{\rho_M^*}{\rho_m^*} \right) + \frac{1}{\rho_M^{*2}} - \frac{1}{\rho_m^{*2}} + \frac{1}{\rho_m^* e^{\rho_m^*}} \left(1 + \frac{1}{\rho_m^*} \right) - \frac{1}{\rho_M^* e^{\rho_M^*}} \left(1 + \frac{1}{\rho_M^*} \right) + \text{Ei}(1, \rho_M^*) - \text{Ei}(1, \rho_m^*) \right] \quad (\text{II.6.11})$$

où $\text{Ei}(n, x)$ est la fonction intégrale exponentielle $\text{Ei}(n, x) = \int_1^{\infty} \frac{e^{-xt}}{t^n} dt$. On accède alors enfin à la valeur moyenne de la partie imaginaire de l'indice de réfraction en formant le produit :

$$\boxed{\kappa = \kappa^* Q^*} \quad (\text{II.6.12})$$

La correction ainsi définie conduit usuellement à diminuer la valeur moyenne κ^* de 5 à 20%.

6.2- Validation des Propriétés Optiques Spectrales par des Expériences de Diffusion Simple

La validation quantitative des méthodes proposées pour obtenir de façon prédictive les propriétés optiques de particules, c'est-à-dire l'indice de réfraction complexe $m_\lambda = n_\lambda - i\kappa_\lambda$ (eq. I.2.54) pour chaque longueur d'onde, requiert des mesures optiques de grande précision. Si l'on suppose en première approximation que la partie réelle de l'indice de réfraction relatif $n_r = n_\lambda / n_m$ varie très peu dans le domaine visible et proche infrarouge (sinon, on déterminera cette variation à l'aide des relations de Kramers-Krönig), une seule information expérimentale sera alors nécessaire pour valider les valeurs obtenues de κ_λ pour l'absorption, après avoir vérifié sur une longueur d'onde non absorbée la valeur de n_r . Dans ce cas, on préférera pour des raisons de commodité expérimentale mesurer des transmissions. Si toutefois il n'est pas possible de séparer le traitement des comportements diélectrique et conducteur, on peut toujours travailler en rajoutant alors une mesure de réflexion pour la même longueur d'onde. Précisons que dans les deux cas, il s'agit de transmissions et réflexions « vraies », c'est-à-dire que ces mesures nécessitent un banc optique avec une sphère d'intégration.

Outre l'appareillage, la méthode directe suppose de travailler en diffusion simple, c'est-à-dire de trouver des conditions de mesure dans lesquelles chaque photon ne subit statistiquement sur son trajet qu'une seule collision avant de ressortir du milieu. En effet cette condition doit absolument être vérifiée pour pouvoir utiliser des relations simples entre propriétés optiques, propriétés radiatives et transmission (ou réflexion), sans faire

intervenir l'équation des transferts radiatifs (ETR, voir chapitre suivant). Dans le cas inverse, on se trouve en condition de diffusion multiple, et la transmission ne peut être calculée qu'en résolvant l'ETR, ce qui fait intervenir la fonction de phase et nécessite d'avoir une méthode de résolution performante quasi-exacte.

6.2.1- Diffusion Simple

Les conditions de diffusion simple ont été largement étudiées et débattues ; on peut en trouver un résumé dans l'article très complet de Tien et Drolen (1987) dont nous nous inspirons ici. L'épaisseur optique de diffusion caractérisant l'atténuation d'un rayonnement dans un milieu matériel diélectrique dans la direction u , et pour une longueur d'onde donnée, est définie à partir du coefficient de diffusion linéique par :

$$\tau_\lambda = \int_0^L s_\lambda du \quad (\text{II.6.13})$$

Notons que si le milieu est conducteur, il faut en toute rigueur ajouter le coefficient d'absorption linéique a_λ , mais dans le cas de la définition de la diffusion simple, seule la diffusion des photons nous intéresse, et il faut prendre soin de ne pas inclure l'absorption dans le calcul de l'épaisseur optique. Si le coefficient de diffusion linéique ne dépend pas de la position, ce qui est généralement vérifié pour des applications en procédique, l'épaisseur optique de diffusion est simplement donnée par (en utilisant II.2.51) :

$$\tau_\lambda = s_\lambda L = E s_\lambda C_X L \quad (\text{II.6.14})$$

Le critère de diffusion simple exprime simplement que le libre parcours moyen d'un photon Λ , doit être grand devant la distance traversée L ($L \ll \Lambda$). Si l'on admet que le libre parcours moyen est environ égal à $1/s_\lambda$, on obtient le critère suivant pour l'épaisseur optique de diffusion :

$$\tau_\lambda = \frac{L}{1/s_\lambda} = \frac{L}{\Lambda} \ll 1 \quad (\text{II.6.15})$$

En pratique, la valeur maximale couramment admise pour τ_λ est environ $\tau_\lambda < 0,1$ (Van de Hulst, 1981 ; Tien et Drolen, 1987) ce qui nécessite d'après (II.6.14) de travailler d'une part sur de très faibles épaisseurs L et également avec de faibles concentrations C_X . A titre d'exemple, on pourra retenir qu'avec des cuves de trajet optique d'un millimètre, il faut, suivant les micro-organismes, une concentration de l'ordre de 0,01 à 0,1 g/L.

6.2.2- Méthode Expérimentale

Les relations entre propriétés optiques, radiatives, géométrie et distribution de tailles de particules ont largement été précisées au cours de ce chapitre. Utilisant les équations (II.2.40, II.2.51-52), et à partir de la définition générale de l'épaisseur optique d'un milieu matériel particulaire (éq. I.4.41) quelconque (potentiellement conducteur et polydispersé), on a :

$$\begin{aligned} \tau_\lambda &= (a_\lambda + s_\lambda)L = \frac{C_X L}{V_{32} \rho_{\text{sec}} (1 - x_w)} \int_0^\infty [\bar{C}_{\text{ABS}}(\lambda, n_\lambda, \kappa_\lambda, r) + \bar{C}_{\text{SCA}}(\lambda, n_\lambda, \kappa_\lambda, r)] n(r) dr \\ &\text{ou plus simplement pour un diélectrique :} \\ \tau_\lambda &= N_p L \int_0^\infty \bar{C}_{\text{SCA}}(\lambda, n_\lambda, r) n(r) dr \\ &\text{et pour un conducteur :} \\ \tau_\lambda &= N_p L \int_0^\infty \bar{C}_{\text{EXT}}(\lambda, n_\lambda, \kappa_\lambda, r) n(r) dr \end{aligned} \quad (\text{II.6.16})$$

où r est la dimension caractéristique, et $n(r)$ la loi de distribution de tailles (éqs II.2.41-42).

Or, si l'on se trouve en conditions de diffusion simple, on peut simplement appliquer à partir d'une mesure de transmission vraie T_λ :

$$\tau_\lambda = \ln \frac{1}{T_\lambda} \quad (\text{II.6.17})$$

Le calcul rigoureux des sections efficaces de particules quelconques, polydispersées, à symétrie de révolution axiale étant possible dans tous les cas en utilisant l'approximation DA tel que nous nous sommes évertué à le démontrer au paragraphe 5 (à partir de codes Matlab® que nous avons développés), l'inversion des équations (II.6.16-17) peut donc fournir une information expérimentale. Dans les cas qui nous intéressent, il est clair qu'en travaillant à une longueur d'onde non absorbée ($\bar{C}_{ABS} = 0$), on peut aisément obtenir n_λ , et par suite, en exploitant la totalité du domaine spectral d'intérêt, on vérifie les valeurs de κ_λ obtenues de façon prédictive par la relation (II.6.4). L'équation (II.6.16) est une équation de Fredholm au sens de l'inversion (Dali *et al.*, 2005). Celle-ci peut se faire par des algorithmes appropriés (Bonnet *et al.*, 1999), mais demeure un problème de traitement mathématiquement difficile ; à défaut, on utilisera comme beaucoup d'auteurs une « pseudo inversion » par une méthode d'identification.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'utilisation de la réflexion R_λ est également une donnée expérimentale exploitable (bien que plutôt utilisée dans le cas de la diffusion multiple, comme nous le verrons dans le prochain chapitre), soit pour analyser des milieux en ligne par des méthodes non invasives, soit à partir d'une sphère d'intégration, pour obtenir une information complémentaire (problème à deux inconnues). Il est remarquable ici de mentionner l'étendue des possibilités analytiques de telles méthodes optiques, qui peuvent permettre de déterminer une distribution de tailles, ou bien encore, à partir d'indices de réfractions moyens, des fractions volumiques d'inclusions au sein des particules (teneur en métabolites intracellulaires pour des micro-organismes par exemple), etc. Ces multiples possibilités sont probablement à l'origine de l'engouement actuel suscité par ces méthodes, engouement qui ne doit pas masquer le fait que la quasi-totalité des applications techniques développées se basent sur des modèles de sphères équivalentes (voire sur l'utilisation de l'optique géométrique), avec toutes les réserves qui en découlent et qui ont été discutées dans ce chapitre !

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, la nécessité de vérifier la diffusion simple pour valider directement les propriétés optiques, sans couplage avec les phénomènes de transfert de rayonnement en diffusion multiple, oblige à travailler avec de faibles épaisseurs et de faibles densités de particules. Ces conditions sont bien évidemment synonymes de très fortes transmissions ou de très faibles réflexions. Dans tous les cas, pour pouvoir être correctement exploitées avec précision, les mesures expérimentales nécessitent d'avoir quatre chiffres significatifs. Le banc optique prototype qui a été développé au laboratoire par la société SAFAS tire bénéfice de la grande puissance d'émission d'une lampe au xénon, et peut donc être couplé à une sphère d'intégration de grande taille (6 pouces), donc de grande précision. Malheureusement, si ce prototype s'est avéré performant pour travailler sur des échantillons classiques (diffusion multiple) puisqu'il permet dans ce cas d'obtenir des mesures fiables jusqu'à 3 unités de DO relative (avec trois chiffres significatifs), un défaut électronique et logiciel est apparu dans les conditions extrêmes imposées par la diffusion simple, ne permettant pas pour le moment de garantir la précision souhaitée pour ce type de validations. Nous ne sommes donc pas en mesure à l'heure actuelle de réaliser l'étape intermédiaire de validation des propriétés optiques des particules directement, et nous avons donc décidé, dans le cadre de ce mémoire, de reporter cette validation sur des mesures globales en diffusion multiple qui seront discutées au chapitre 3. Dans ce cas, la validation fait intervenir l'ensemble des propriétés radiatives des particules (notamment la fonction de phase), et passe par la résolution de l'ETR. Il faut donc être certain d'avoir une méthode de résolution « exacte » de cette équation pour pouvoir affirmer que la concordance avec une mesure de transmission confirme à la fois les propriétés optiques et radiatives calculées (dans le cas contraire, tel qu'on le rencontre souvent dans la littérature, des erreurs sur les propriétés optiques et radiatives peuvent être compensées par des approximations sur la résolution de l'ETR). Ce chapitre a montré que nous étions capable de calculer de façon prédictive avec une précision inférieure à 10% les propriétés radiatives d'une grande variété de particules. Le chapitre suivant montrera indépendamment que nous avons développé une méthode exacte de haute précision pour le calcul monodimensionnel du transfert de rayonnement ; ainsi le problème expérimental qui affecte la fin de ce chapitre pourra aisément être dépassé, et nous nous attacherons, dans le chapitre 3, à démontrer la validité de l'ensemble de notre approche théorique.

Notations

	[0] sans dimension	[-] pas d'unité	[+] dimension variable
a	Rayon ou demi axe de la particule	[m]	
a_λ, a	Coefficient linéique d'absorption (spectral ou moyen)	[m ⁻¹]	
a_n	Coefficient de Lorenz-Mie	[0]	
a_{mn}	Coefficient de décomposition harmonique T-Matrice	[V.m ⁻¹]	
A	Surface	[m ²]	
$A(\Theta, \Phi)$	Fonction génératrice des fonctions d'amplitude dans l'approximation DA	[0]	
A_{mn}	Coefficient de décomposition harmonique	[V.m ⁻¹]	
b	Demi axe correspondant à l'axe de symétrie de révolution de la particule	[m]	
b_n	Coefficient de Lorenz-Mie	[0]	
b_{mn}	Coefficient de décomposition harmonique T-Matrice	[V.m ⁻¹]	
B_{mn}	Coefficient de décomposition harmonique	[V.m ⁻¹]	
c	Largeur efficace du cylindre	[m]	
c_n	Coefficient de Lorenz-Mie	[0]	
c_{mn}	Coefficient de décomposition harmonique T-Matrice	[V.m ⁻¹]	
C	Section efficace de la particule	[m ²]	
C_X	Concentration en biomasse	[kg.m ⁻³]	
C_{klmn}^{ij}	Coefficient de Clebsch-Gordan	[0]	
d_n	Coefficient de Lorenz-Mie	[0]	
d_p	Diamètre des particules	[m]	
d_{mn}	Coefficient de décomposition harmonique T-Matrice	[V.m ⁻¹]	
$d_{lm}^n(\theta)$	Fonction d de Wigner	[0]	
D	Diamètre du cylindre	[m]	
e_λ, e	Coefficient linéique d'extinction (spectral ou moyen)	[m ⁻¹]	
\vec{e}_i	Vecteur unitaire	[0]	
\vec{E}	Champ électrique	[V.m ⁻¹]	
Ea_λ, Ea	Coefficient massique d'absorption (spectral ou moyen)	[m ² .kg ⁻¹]	
Es_λ, Es	Coefficient massique de diffusion (spectral ou moyen)	[m ² .kg ⁻¹]	
$Ei(n, x)$	Fonction intégrale exponentielle	[0]	
f	Fraction volumique intra-particule	[0]	
f_v	Fraction volumique en particules	[0]	
\mathbf{F}	Matrice de Mueller	[0]	
F_{ij}	Coefficients de la matrice de Mueller	[0]	
${}_pF_q$	Fonction hypergéométrique généralisée de Barnes	[0]	
g	Facteur d'asymétrie	[0]	
G	Section géométrique	[m ²]	
$h_n^{(1)}(x)$	Fonction de Hankel sphérique ou fonction de Bessel sphérique de troisième espèce	[0]	
$h_n^{(2)}(x)$	Fonction de Hankel sphérique ou fonction de Bessel sphérique de troisième espèce	[0]	
\vec{H}	Champ magnétique	[A.m ⁻¹]	
$H_n^{(1)}(x)$	Fonction de Hankel ou fonction de Bessel de troisième espèce	[0]	
$H_n^{(2)}(x)$	Fonction de Hankel ou fonction de Bessel de troisième espèce	[0]	
$\mathcal{H}_n(x)$	Fonction de Struve	[0]	
I	Paramètre de Stokes	[W.m ⁻²]	
I_λ, I	Intensité spécifique d'énergie radiante ou radiance (spectrique ou moyenne)	[W.m ⁻² .nm ⁻¹ ou W.m ⁻²]	
$j_n(x)$	Fonction de Bessel sphérique de première espèce	[0]	
$J_n(x)$	Fonction de Bessel de première espèce	[0]	
k	Nombre d'onde	[m ⁻¹]	
L	Longueur	[m]	
m_λ, m	Indice de réfraction complexe (spectral ou moyen)	[0]	

\vec{M}	Vecteur champ [0]
n	Nombre d'ondulation pour une particule de Tchebychev [0]
n_{λ}, n	Partie réelle de l'indice de réfraction ou indice pour un corps diélectrique (spectral ou moyen) [0]
$n(r, x)$	Loi de distribution de tailles [0]
\vec{N}	Vecteur champ [0]
N_p	Densité volumique de particules [m^{-3}]
$p_{\lambda}(\theta, \phi, \theta', \phi') = p_{\lambda}(\Theta), p(\Theta)$	Fonction de phase (spectrale ou moyenne) [0]
p_{mn}	Coefficient de décomposition harmonique T-Matrice [V.m^{-1}]
$P_n^m(x)$	Polynômes de Legendre [0]
q_{mn}	Coefficient de décomposition harmonique T-Matrice [V.m^{-1}]
Q	Efficacité de la particule [0]
Q	Paramètre de Stokes [W.m^{-2}]
\mathbf{Q}	Matrice de transition [0]
Q^{ij}	Coefficients de la matrice de transition \mathbf{Q} [0]
Q^{\bullet}	Facteur de correction moyen [0]
Q_{λ}^{\bullet}	Facteur de correction spectral [0]
r	Rayon [m]
r_{32}	Rayon effectif de Sauter [m]
$R = a/b$	Elongation de la particule [0]
$R(\theta, \phi)$	Facteur de forme pour l'approximation RG [0]
R_{λ}	Réflexion spectrale [0]
$Rg\vec{M}$	Vecteur champ [0]
$Rg\vec{N}$	Vecteur champ [0]
$Rg\mathbf{Q}$	Matrice de transition [0]
$Rg Q^{ij}$	Coefficients de la matrice de transition $Rg\mathbf{Q}$ [0]
s_{λ}, s	Coefficient linéique de diffusion (spectral ou moyen) [m^{-1}]
\mathbf{S}	Matrice amplitude de diffusion (coordonnées sphériques) [0]
S_i	Fonctions d'amplitude (coordonnées sphériques) [0]
\vec{S}	Vecteur de Poynting [W.m^{-2}]
t	Temps [s]
\mathbf{T}	Matrice de transition (à l'origine de la dénomination T-Matrice) [0]
T_i	Fonctions d'amplitude (coordonnées cylindriques) [0]
T^{ij}	Coefficients de la matrice de transition [0]
$T_n(x)$	Polynôme de Tchebychev [0]
T_{λ}	Transmission optique spectrale [0]
\vec{u}	Vecteur pilote [m]
U	Paramètre de Stokes [W.m^{-2}]
V	Volume [m^3]
V	Paramètre de Stokes [W.m^{-2}]
V_p	Volume de la particule [m^3]
w_j	Fraction massique de l'espèce j [0]
w_i	Coefficient de pondération de quadrature [0]
W	Puissance rayonnée [W]
x, x_a	Paramètre de taille [0]
x	Longueur [m]
x_w	Fraction volumique en eau [0]
y	Paramètre de taille [0]
y	Longueur [m]
$y_n(x)$	Fonction de Bessel sphérique de seconde espèce [0]
$Y_n(x)$	Fonction de Bessel de seconde espèce [0]
z	Longueur [m]
$z_n(x)$	Fonction de Bessel sphérique quelconque [0]
$Z_n(x)$	Fonction de Bessel quelconque [0]

Lettres Grecques

α_n^m, α_n	Coefficients d'expansion de la fonction de phase en polynômes de Legendre	[0]
β	Angle de perte	[rad]
γ	Angle	[rad]
Γ	Facteur géométrique	[0]
$\Gamma(x)$	Fonction gamma	[0]
$\delta(t-u), \delta_{tu}$	Delta de Dirac	[0]
δ_{ij}	Delta de Kronecker	[0]
ε	Paramètre de déformation pour une particule de Tchebychev	[0]
ε_λ	Permittivité spectrale	[F.m ⁻¹]
ε_r	Permittivité relative ou constante diélectrique	[0]
$\xi_n(x)$	Fonction de Riccati-Bessel	[0]
θ	Angle polaire (incident)	[rad]
θ'	Angle polaire diffusé	[rad]
Θ	Angle polaire de diffusion ($\theta - \theta'$)	[rad]
κ_λ, κ	Partie imaginaire de l'indice de réfraction (spectral ou moyen)	[0]
κ_r	Partie imaginaire relative de l'indice de réfraction	[0]
κ^\bullet	Partie imaginaire de l'indice de réfraction moyen	[0]
λ	Longueur d'onde	[m]
Λ	Libre parcours moyen des photons	[m]
μ	Perméabilité [H.m ⁻¹] ou $\mu = (n_r - 1)$	
$\xi_n(x)$	Fonction de Riccati-Bessel	[0]
$\pi_n(\theta)$	Fonction dérivée de polynômes de Legendre	[0]
ρ, ρ_λ	Déphasage spectral de l'onde	[0]
ρ_a	Partie réelle du déphasage spectral de l'onde	[0]
ρ_j	Masse volumique de l'espèce j	[kg.m ⁻³]
σ	Ecart-type	[+]
τ	Angle	[rad]
$\tau_n(\theta)$	Fonction dérivée de polynômes de Legendre	[0]
τ_λ	Epaisseur optique spectrale	[0]
ϕ	Angle azimutal (incident)	[rad]
ϕ'	Angle azimutal diffusé	[rad]
Φ	Angle azimutal de diffusion ($\phi - \phi'$)	[rad]
$\chi_n(x)$	Fonction de Riccati-Bessel	[0]
ψ	Fonction d'onde scalaire	[0]
$\Psi(x)$	Fonction digamma	[0]
$\psi_n(x)$	Fonction de Riccati-Bessel	[0]
ω	Pulsation	[s ⁻¹]
Ω	Angle solide	[sr]

Indices

a	Relatif au rayon ou demi axe de la particule	[-]
ABS	Relatif à l'absorption	[-]
cm	Relatif au contenu intra-cellulaire	[-]
cyl	Relatif à la fonction de phase dans le plan pour le cylindre long	[-]
DIF	Relatif à la diffraction de Fraunhofer	[-]
e	Fonction paire (cos)	[-]
eff	Paramètre effectif (tenant compte de la distribution de tailles)	[-]
eq	Grandeur équivalente (en surface ou en volume)	[-]
EXT	Relatif à l'extinction	[-]
inc, INC	Relatif à une grandeur incidente	[-]
int	Relatif à une grandeur interne à la particule	[-]

m	Milieu environnant ou matrice ou minimum [-]
M	Maximum [-]
o	Fonction impaire (sin) [-]
p	Particule [-]
pig	Relatif aux pigments photosynthétiques [-]
r	Grandeur optique relative au milieu environnant [-]
$réf$	Relatif à la réflexion [-]
S	Surface [-]
sca, SCA	Relatif à la diffusion [-]
sec	Relatif à la biomasse sèche [-]
$TRANS$	Relatif à la transmission [-]
V	Volume [-]
θ	Relatif à la direction incidente θ [-]
λ	Relatif à la longueur d'onde λ (grandeur spectrale ou spectrique) [-]
0	Relatif aux propriétés dans le vide ou grandeur incidente [-]
$//$	Polarisation parallèle [-]
\perp	Polarisation perpendiculaire [-]

Exposants

$*$	Relatif à un complexe conjugué [-]
$'$	Partie réelle d'un nombre complexe [-]
$"$	Partie imaginaire d'un nombre complexe [-]
\perp	Relatif à une incidence normale [-]

Autres

$\text{Re} \{ \}$	Partie réelle [-]
$\text{Im} \{ \}$	Partie imaginaire [-]
\hat{u}	Désigne la grandeur complexe associée à u [-]
\bar{u}	Grandeur moyenne (sur toutes les orientations incidentes θ si non précisé) [-]

Abréviations

DA	Diffraction anormale
DAFOG	Diffraction anormale et de Fronhauser + optique géométrique
EBCM	Extended boundary condition method (synonyme de méthode T-Matrice)
ETR	Equation des transferts radiatifs
RG	Rayleigh-Gans
TE	Transverse électrique
TM	Transverse magnétique

Références Bibliographiques

- Asano S., Yamamoto G. 1975. Light scattering by a spheroidal particle. *Appl. Optics*. **14**: 29-49.
- Asano S. 1979. Light scattering properties of spheroidal particles. *Appl. Optics*. **18**: 712-723.
- Asano S., Sato M. 1980. Light scattering by randomly oriented spheroidal particles. *Appl. Optics*. **19**: 962-974.
- Bickel W. S., Davidson J. F., Huffman D. R., Kilkson R. 1976. Application of polarization effects in light scattering: a new biophysical tool. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **73**: 486-490.
- Bidigare R. R., Ondrusek M. E., Morrow J. H., Kiefer D. A. 1990. *In vivo* absorption properties of algal pigments. *SPIE Ocean Optics X*. **1302**: 290-302.
- Bonnet M. (Coordinateur). 1999. *Problèmes inverses: de l'expérimentation à la modélisation*. OFTA, série ARAGO (n°22). Tec et Doc Lavoisier.
- Bohren C. F., Huffman D. R. 1983. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley and Sons, New York.
- Bruggeman D. A. G. 1935. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. *Ann. Phys.* **24**: 636-679.
- Dali S. S., Rasmussen J. C., Huang Y., Roy R., Sevic-Muraca E. M. 2005. Particle sizing in dense suspension with multiwavelength photon migration measurements. *A.I.Ch.E. Journal*. **51**: 1116-1124.
- Dudley Bryant F., Seiber B. A., Latimer P. 1969. Absolute optical cross sections of cells and chloroplasts. *Arch. Biochem. Biophys.* **135**: 79-108.
- Greenberg J. M. 1960. Scattering by nonspherical particles. *J. Applied Phys.* **31**: 82-84.
- Greenberg J. M., Meltzer A. S. 1960. The effect of orientation of non-spherical particles on interstellar extinction. *Astrophys. J.* **132**: 667-671.
- Hansen J. E., Travis L. D. 1974. *Space Sci. Rev.* **16**: 527.
- Kumar S., Felske J. 1986. Radiative transport in a planar medium exposed to azimuthally unsymmetric incident radiation. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **35**: 187-212.
- Lord Rayleigh. 1918. *Phil. Mag.* **36**: 365.
- Lorenz L. V. 1890. *Vidensk. Selsk. Skrifter*. **6**: 1 (en danois). Traduit en français en 1896 dans: Oeuvres scientifiques de L. Lorenz, librairie Lehmann. Réédité en 1964, Johnson, New York, pp 405-502.
- Macke A., Mishchenko M. I., Muinonen K., Carlson B. E. 1995. Scattering of light by large nonspherical particles: ray-tracing approximation versus T-Matrix method. *Opt. Letters*. **20**: 1934-1936.
- Mie G. 1908. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloider Metallosungen. *Ann. Phys.* **25**: 377-445.
- Mishchenko M. I., Travis L. D., Mackowski D. W. 1996. T-Matrix computations of light scattering by nonspherical particles: a review. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **55**: 535-575.
- Mishchenko M. I., Travis L. D. 1998. Capabilities and limitations of a current Fortran implementation of the T-Matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **60**: 309-324.
- Mishchenko M. I., Hovenier J. W., Travis L. A. (eds). 2000. *Light scattering by nonspherical particles: theory, measurements and applications*. Academic Press.
- Morel A., Bricaud A. 1981. Theoretical results concerning light absorption in a discrete medium and application to specific absorption of phytoplankton. *Deep-Sea Research*. **28A**: 1375-1393.
- Ngo D., Videen G., Chylek P. 1996. A Fortran code for the scattering of EM waves by a sphere with a nonconcentric spherical inclusion. *Comp. Phys. Com.* **107**: 94-112.
- Pottier L., Pruvost J., Deremetz J., Cornet J-F., Legrand J., Dussap C. G. 2005. A fully predictive model for one-dimensional light attenuation by *Chlamydomonas reinhardtii* in a torus photobioreactor. *Biotechnol. Bioeng.* **91**: 569-582.
- Ross K. F. A., Billing E. 1957. The water and solid content of living bacterial spores and vegetative cells as indicated by refractive index measurements. *J. Gen. Microbiol.* **16**: 418-425.
- Schiff L. I. 1956. Approximation method for high energy potential scattering. *Phys. Rev.* **103**: 443-453.
- Siegel R., Howell J. R. 2002. *Thermal radiation heat transfer*. Taylor and Francis, 4th ed.
- Stratton J. A. 1941. *Electromagnetic theory*. Mc Graw Hill.
- Tien C. L., Drolen B. L. 1987. Thermal radiation in particulate media with dependent and independent scattering. *Annual Review of Numerical Fluid Mechanics and Heat Transfer*, **1**: 1-32. Hemisphere, Washington DC.
- Tsang L., Kong J. A., Shin R. T. 1985. *Theory of microwave remote sensing*. Wiley, New York.
- Tuminello P. S., Arakawa E. T., Khare B. N., Wrobel J. M., Querry M. R., Milham M. E. 1997. Optical properties of *Bacillus subtilis* spores from 0.2 to 2.5 μm . *Applied Optics*. **36**: 2818-2824.
- Van de Hulst H. C. 1981. *Light scattering by small particles*. Dover Publications Inc., New York, 2nd ed.
- Varshalovich D. A., Moskalev A. N., Khersonskii V. K. 1988. *Quantum theory of angular momentum*. World Scientific, Singapore.
- Wait J. R. 1955. *Can. J. Phys.* **33**: 189.
- Waterman P. C. 1965. Matrix formulation of electromagnetic scattering. *Proc. IEEE*. **53**: 805-812.
- Waterman P. C. 1971. Symmetry, unitarity and geometry in electromagnetic scattering. *Phys. Rev.* **D3**: 825-839.
- Weisstein E. W. 2003. *CRC concise encyclopedia of mathematics*. Chapman & Hall/CRC, 2nd ed.
- Wieland D. J., Mishchenko M. I., Macke A., Carlson B. E. 1997. Improved T-Matrix computations for large, nonabsorbing and weakly absorbing nonspherical particles and comparison with geometrical-optics approximation. *Appl. Optics*. **36**: 4305-4313.
- Wozniak B., Dera J., Ficek D., Majchrowski R., Kaczmarek S., Ostrowska M., Koblenz-Mishke O. 2000. Model of the *in vivo* spectral absorption of algal pigments. Part 1: mathematical apparatus. *Oceanologia*, **42**: 177-190.
- Wyatt P. J. 1968. Differential light scattering: a physical method for identifying living bacterial cells. *Appl. Optics*. **10**: 1879-1896.
- Wyatt P. J. 1970. Cell wall thickness, size distribution, refractive index ratio and dry weight content of living bacteria. *Nature*, **226**: 277-279.
- Wyatt P. J. 1972. Light scattering in the microbial world. *J. Coll. Interf. Sci.* **39**: 479-491.

Appendice II.1

Efficacités et Sections Efficaces pour des Sphéroïdes Monodispersés Orientés au Hasard

1- Efficacités

Dans le cas général, les efficacités d'extinction \overline{Q}_{EXT} et d'absorption \overline{Q}_{ABS} sont données par :

$$\begin{aligned}\overline{Q}_{EXT} &= \text{Re} \left\{ 2 + \frac{4}{3\rho_a^2 (i \tan \beta - 1)^2} (R^2 + 2) - \frac{4iR}{\rho_a (1 - i \tan \beta)} S_{k,1} + 4S_{k,2} \right\} \\ S_{k,1} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{3k/2} \rho_a^k R^{-k} (1 - i \tan \beta)^k {}_2F_1 \left(1, \frac{k}{2} - \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{R^2 - 1}{R^2} \right)}{\Gamma(1+k)} \\ S_{k,2} &= \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{-(-1)^{3k/2} \rho_a^{k-2} R^{2-k} (1 - i \tan \beta)^{k-2} {}_2F_1 \left(1, \frac{k}{2}; \frac{3}{2}; \frac{R^2 - 1}{R^2} \right)}{\Gamma(1+k)} + \frac{(-1)^{3k/2} \rho_a^{k-2} R^{-k} (1 - i \tan \beta)^{k-2} \sqrt{\pi}}{2(R^2 - 1) \Gamma(1+k) \Gamma(k/2)} (T_{k,1} + T_{k,2}) \right] \\ T_{k,1} &= \frac{\Gamma(k/2 - 2)}{\sqrt{\pi}} {}_2F_1 \left(2, \frac{1}{2}; 3 - \frac{k}{2}; \frac{R^2 - 1}{R^2} \right) \\ T_{k,2} &= \pi \left(1 - \frac{k}{2} \right) R^k (1 - R^2)^{2-k/2} \csc \left(k \frac{\pi}{2} \right) \frac{{}_2F_1 \left(\frac{k}{2}, \frac{k}{2} - \frac{3}{2}; \frac{k}{2} - 1; \frac{R^2 - 1}{R^2} \right)}{\Gamma \left(\frac{5}{2} - \frac{k}{2} \right)}\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}\overline{Q}_{ABS} &= 1 - \frac{(1 + R^2/2)}{3\rho_a^2 \tan^2 \beta} + \frac{R}{\rho_a \tan \beta} S_{k,1} + 2S_{k,2} \\ S_{k,1} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k (-1)^k \rho_a^k R^{-k} \tan^k \beta {}_2F_1 \left(1, \frac{k}{2} - \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{1 - R^2}{R^2} \right)}{\Gamma(1+k)} \\ S_{k,2} &= \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{2^{k-3} (-1)^k \rho_a^{k-2} R^{4-k} \tan^{k-2} \beta}{(1 - R^2) \Gamma(1+k) \Gamma(k/2)} (T_{k,1} + T_{k,2} + T_{k,3} + T_{k,4}) \right] \\ T_{k,1} &= \Gamma \left(\frac{k}{2} - 1 \right) {}_2F_1 \left(1, \frac{1}{2}; 2 - \frac{k}{2}; \frac{R^2}{1 - R^2} \right) \quad , \quad T_{k,2} = \Gamma \left(\frac{k}{2} - 2 \right) {}_2F_1 \left(2, \frac{1}{2}; 3 - \frac{k}{2}; \frac{R^2}{1 - R^2} \right) \\ T_{k,3} &= \pi^{3/2} R^k (1 - R^2)^{1-k/2} \csc \left(k \frac{\pi}{2} \right) \frac{{}_1F_0 \left(\frac{k}{2} - \frac{1}{2}; ; \frac{R^2}{1 - R^2} \right)}{R^2 \Gamma \left(\frac{3}{2} - \frac{k}{2} \right)} \\ T_{k,4} &= \pi^{3/2} \left(1 - \frac{k}{2} \right) R^k (1 - R^2)^{2-k/2} \csc \left(k \frac{\pi}{2} \right) \frac{{}_2F_1 \left(\frac{k}{2}, \frac{k}{2} - \frac{3}{2}; \frac{k}{2} - 1; \frac{R^2}{1 - R^2} \right)}{R^4 \Gamma \left(\frac{5}{2} - \frac{k}{2} \right)}\end{aligned}$$

L'efficacité de diffusion s'obtient par différence :

$$\bar{Q}_{SCA} = \bar{Q}_{EXT} - \bar{Q}_{ABS}$$

Pour une particule diélectrique, on a directement :

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{EXT} = \bar{Q}_{SCA} &= 2 + \frac{4}{3\rho_a^2} (R^2 + 2) - \frac{2R}{\rho_a^2 \sqrt{(R^2 - 1)(1 - R^2)}} S_{k,1} + S_{k,2} \\ S_{k,1} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{3k/2} \rho_a^{k+1} R^{-k}}{\Gamma\left(2 - \frac{k}{2}\right) \Gamma(1+k) \Gamma\left(\frac{k}{2} - \frac{1}{2}\right)} (T_{k,1} - T_{k,2}) \\ S_{k,2} &= \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^{3k/2} \rho_a^{k-2} R^{-k}}{(R^2 - 1) \Gamma\left(\frac{5}{2} - \frac{k}{2}\right) \Gamma\left(\frac{k}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{k}{2}\right) \Gamma(1+k)} (T_{k,3} + T_{k,4} + T_{k,5}) \right] \\ T_{k,1} &= \Gamma(k/2 - 3/2) \Gamma(2 - k/2) R^2 {}_2F_1\left(1, \frac{1}{2}; \frac{5}{2} - \frac{k}{2}; \frac{R^2}{R^2 - 1}\right) \\ T_{k,2} &= \pi^{3/2} R^{k-1} (R^2 - 1)^{1-k/2} \sec\left(k \frac{\pi}{2}\right) \sqrt{1 - R^2} {}_1F_0\left(\frac{k}{2} - 1; ; \frac{R^2}{R^2 - 1}\right) \\ &\quad \Gamma\left(\frac{5}{2} - \frac{k}{2}\right) \\ T_{k,3} &= 2R^4 \Gamma\left(\frac{5}{2} - \frac{k}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{k}{2}\right) \left[\Gamma\left(\frac{k}{2} - 2\right) {}_2F_1\left(2, \frac{1}{2}; 3 - \frac{k}{2}; \frac{R^2}{R^2 - 1}\right) + \Gamma\left(\frac{k}{2} - 1\right) {}_2F_1\left(1, \frac{1}{2}; 2 - \frac{k}{2}; \frac{R^2}{R^2 - 1}\right) \right] \\ T_{k,4} &= 2R^{2+k} \Gamma\left(\frac{5}{2} - \frac{k}{2}\right) \pi^{3/2} (1 - R^2)^{1-k/2} \csc\left(k \frac{\pi}{2}\right) {}_1F_0\left(\frac{k}{2} - \frac{1}{2}; ; \frac{R^2}{R^2 - 1}\right) \\ T_{k,5} &= \Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{k}{2}\right) \pi^{3/2} R^k (1 - R^2)^{2-k/2} \csc\left(k \frac{\pi}{2}\right) {}_2F_1\left(\frac{k}{2}, \frac{k}{2} - \frac{3}{2}; \frac{k}{2} - 1; \frac{R^2}{R^2 - 1}\right) \end{aligned}$$

2- Sections Efficaces

De la même façon, on a pour les sections efficaces d'extinction \bar{C}_{EXT} et d'absorption \bar{C}_{ABS} :

$$\begin{aligned} \bar{C}_{EXT} &= \frac{\pi a^2}{R} \operatorname{Re} \left\{ 2R \left[\frac{2R^2}{\rho_a^2 (i \tan \beta - 1)^2} + 1 \right] {}_2F_1 \left(1, -\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{R^2 - 1}{R^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{8}{3} (1 - R^2) R \frac{{}_2F_1 \left(2, -\frac{1}{2}; \frac{5}{2}; \frac{R^2 - 1}{R^2} \right)}{\rho_a^2 (i \tan \beta - 1)^2} - \frac{4iR^2}{\rho_a (1 - i \tan \beta)} S_{k,1} - 4S_{k,2} \right\} \\ S_{k,1} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{3k/2} \rho_a^k R^{-k} (1 - i \tan \beta)^k {}_2F_1 \left(1, \frac{k}{2} - 1; \frac{3}{2}; \frac{R^2 - 1}{R^2} \right)}{\Gamma(1+k)} \\ S_{k,2} &= \sum_{k=0}^{\infty} \left[(-1)^{3k/2} \rho_a^{k-2} (1 - i \tan \beta)^{k-2} (T_{k,1} + T_{k,2}) \right] \\ T_{k,1} &= R^{3-k} \frac{{}_2F_1 \left(1, \frac{k}{2} - \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{R^2 - 1}{R^2} \right)}{\Gamma(1+k)} \\ T_{k,2} &= \frac{2}{3} R^{1-k} (1 - R^2) \frac{{}_2F_1 \left(2, \frac{k}{2} - \frac{1}{2}; \frac{5}{2}; \frac{R^2 - 1}{R^2} \right)}{\Gamma(1+k)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_{ABS} &= \frac{\pi a^2}{R} \left\{ \frac{\pi}{4\sqrt{1-R^2}} + \frac{R^3}{3(1-R^2)} {}_2F_1 \left(1, \frac{1}{2}; \frac{5}{2}; -\frac{R^2}{1-R^2} \right) \left[\frac{R^2}{2\rho_a^2 \tan^2 \beta} - 1 \right] \right. \\ &\quad \left. - \frac{R^2}{8\rho_a^2 \sqrt{1-R^2} \tan^2 \beta} \left[\frac{2}{5} {}_2F_1 \left(2, \frac{1}{2}; \frac{7}{2}; -\frac{R^2}{1-R^2} \right) + \frac{3\pi}{4R^2} \right] + \frac{R^2}{\rho_a \tan \beta} S_{k,1} + 2S_{k,2} \right\} \\ S_{k,1} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k (-1)^k \rho_a^k R^{-k} \tan^k \beta {}_2F_1 \left(1, \frac{k}{2} - 1; \frac{3}{2}; -\frac{1-R^2}{R^2} \right)}{\Gamma(1+k)} \\ S_{k,2} &= \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{2^{k-3} (-1)^k \rho_a^{k-2} R^{2-k} \tan^{k-2} \beta (T_{k,1} + T_{k,2} - T_{k,3} - T_{k,4})}{(1-R^2) \Gamma(1+k) \Gamma\left(\frac{k}{2} - \frac{1}{2}\right)} \right] \\ T_{k,1} &= R^3 \Gamma\left(\frac{k}{2} - \frac{3}{2}\right) {}_2F_1 \left(1, \frac{1}{2}; \frac{5}{2} - \frac{k}{2}; -\frac{R^2}{1-R^2} \right), \quad T_{k,2} = R^3 \Gamma\left(\frac{k}{2} - \frac{5}{2}\right) {}_2F_1 \left(2, \frac{1}{2}; \frac{7}{2} - \frac{k}{2}; -\frac{R^2}{1-R^2} \right) \\ T_{k,3} &= \pi^{3/2} R^k (1-R^2)^{3/2-k/2} \sec\left(k \frac{\pi}{2}\right) \frac{{}_1F_0 \left(\frac{k}{2} - 1; ; -\frac{R^2}{1-R^2} \right)}{\Gamma\left(2 - \frac{k}{2}\right)} \\ T_{k,4} &= \pi^{3/2} \left(\frac{3}{2} - \frac{k}{2}\right) R^{k-2} (1-R^2)^{5/2-k/2} \sec\left(k \frac{\pi}{2}\right) \frac{{}_2F_1 \left(\frac{k}{2} - \frac{1}{2}, \frac{k}{2} - 2; \frac{k}{2} - \frac{3}{2}; -\frac{R^2}{1-R^2} \right)}{\Gamma\left(3 - \frac{k}{2}\right)} \end{aligned}$$

La section efficace de diffusion s'obtient par différence :

$$\bar{C}_{SCA} = \bar{C}_{EXT} - \bar{C}_{ABS}$$

Pour une particule diélectrique, on a simplement :

$$\bar{C}_{EXT} = \bar{C}_{SCA} = \frac{\pi a^2}{R} \left\{ {}_2F_1\left(1, -\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{R^2-1}{R^2}\right) \left[\frac{4R^3}{\rho_a^2} + 2R \right] + {}_2F_1\left(2, -\frac{1}{2}; \frac{5}{2}; \frac{R^2-1}{R^2}\right) \left[\frac{8R}{3\rho_a^2} (1-R^2) \right] + 4S_{k,1} \right\}$$

$$S_{k,1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{3k/2} \rho_a^{k-2} R^{1-k}}{\Gamma(1+k)} \left[2(R^2-1) {}_2F_1\left(2, \frac{k}{2} - \frac{1}{2}; \frac{5}{2}; \frac{R^2-1}{R^2}\right) - 3R^2 {}_2F_1\left(1, \frac{k}{2} - \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{R^2-1}{R^2}\right) \right]$$

Appendice II.2

Efficacités et Sections Efficaces pour des Cylindres Longs Monodispersés Orientés au Hasard

1- Efficacités

Dans le cas général, les efficacités d'extinction \bar{Q}_{EXT} et d'absorption \bar{Q}_{ABS} sont données par :

$$\bar{Q}_{EXT} = \text{Re} \left\{ \frac{\pi^{3/2}}{8} \rho_a^2 \tan \beta (1 - i \tan \beta) \left[\frac{2\sqrt{\pi}}{\rho_a (1 - i \tan \beta)} - \frac{8}{3\sqrt{\pi}} {}_1F_2 \left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{5}{2}; - \left[\frac{\rho_a (1 - i \tan \beta)}{2} \right]^2 \right) \right] (1 + i) \right. \\ \left. - \rho_a^2 (1 - i \tan \beta)^2 S_{k,1} \right\} \\ S_{k,1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(1+k) [\rho_a (1 - i \tan \beta)]^{2k} \cos(k\pi)}{\left(\frac{1}{2} + k \right) \Gamma(4 + 2k)} T_{k,1} \\ T_{k,1} = \psi \left(\frac{1}{2} + k \right) - \pi \tan(k\pi) - \psi(1+k) - \psi \left(\frac{5}{2} + k \right) - \psi \left(\frac{3}{2} + k \right) - 2 \ln 2 + \ln [\rho_a^2 (1 - i \tan \beta)^2]$$

et

$$\bar{Q}_{ABS} = 2 + (2\rho_a \tan \beta)^2 S_{k,1} - \frac{\pi^2}{4} \rho_a \tan \beta - \frac{\pi}{6} (2\rho_a \tan \beta)^2 {}_1F_2 \left(\frac{1}{2}; \frac{3}{2}, \frac{5}{2}; (\rho_a \tan \beta)^2 \right) \\ S_{k,1} = \sum_{k=0}^{\infty} \left[(2\rho_a \tan \beta)^2 \right]^k \cos(k\pi) \frac{1+k}{(1+2k) \Gamma(4+2k)} T_{k,1} \\ T_{k,1} = \psi(1+k) - \psi \left(\frac{1}{2} + k \right) + \pi \tan(k\pi) + \psi \left(\frac{3}{2} + k \right) + \psi \left(\frac{5}{2} + k \right) + 2 \ln 2 - \ln (2\rho_a \tan \beta)^2$$

où $\psi(x) = \frac{d}{dx} [\ln(\Gamma(x))] = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}$ est la fonction digamma.

L'efficacité de diffusion s'obtient par différence :

$$\bar{Q}_{SCA} = \bar{Q}_{EXT} - \bar{Q}_{ABS}$$

Pour une particule diélectrique, on a directement :

$$\bar{Q}_{EXT} = \bar{Q}_{SCA} = \pi \rho_a^2 S_{k,1} \\ S_{k,1} = \sum_{k=0}^{\infty} \rho_a^{2k} \cos(k\pi) \frac{1+k}{\left(\frac{1}{2} + k \right) \Gamma(4+2k)} T_{k,1} \\ T_{k,1} = \psi(1+k) - \psi \left(\frac{1}{2} + k \right) + \pi \tan(k\pi) + \psi \left(\frac{3}{2} + k \right) + \psi \left(\frac{5}{2} + k \right) + 2 \ln 2 - \ln \rho_a^2$$

2- Sections Efficaces

De la même façon, on a pour les sections efficaces d'extinction \bar{C}_{EXT} et d'absorption \bar{C}_{ABS} :

$$\bar{C}_{EXT} = DL \operatorname{Re} \left\{ \frac{\pi}{2} + \frac{\pi^{3/2}}{16} \rho_a^3 (1 - i \tan \beta)^2 \left[\begin{array}{l} (\tan \beta + i) \left(\frac{8}{\sqrt{\pi} \rho_a^2 (1 - i \tan \beta)^2} + \frac{1}{\pi} S_{k,1} \right) \\ - (1 - i \tan \beta) \left(\frac{8}{\sqrt{\pi} \rho_a^3 (1 - i \tan \beta)^3} - \frac{16}{3 \sqrt{\pi} \rho_a (1 - i \tan \beta)} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\sqrt{\pi}}{2} {}_1F_2 \left(\frac{1}{2}; 2, 3; \left[\frac{\rho_a (1 - i \tan \beta)}{2} \right]^2 \right) \right] \right\}$$

$$S_{k,1} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + k) 2^{-2k} [\rho_a (1 - i \tan \beta)]^{2k} \cos(k\pi)}{\Gamma(1+k) \Gamma(2+k) \Gamma(3+k)} T_{k,1}$$

$$T_{k,1} = \psi\left(\frac{1}{2} + k\right) - \pi \tan(k\pi) - \psi(1+k) - \psi(2+k) - \psi(3+k) - 2 \ln 2 + \ln [\rho_a^2 (1 - i \tan \beta)^2]$$

$$\bar{C}_{ABS} = DL \left\{ \frac{\pi}{2} \rho_a \tan \beta - \frac{\pi}{6} (2 \rho_a \tan \beta)^2 + \frac{\pi^2}{64} (2 \rho_a \tan \beta)^3 {}_1F_2 \left(\frac{1}{2}; 2, 3; (\rho_a \tan \beta)^2 \right) - \frac{\sqrt{\pi} (2 \rho_a \tan \beta)^3}{32} S_{k,1} \right\}$$

$$S_{k,1} = \sum_{k=0}^{\infty} \left[- (2 \rho_a \tan \beta)^2 \right]^k \cos(k\pi) \frac{2^{-2k} \Gamma(\frac{1}{2} + k)}{\Gamma(1+k) \Gamma(2+k) \Gamma(3+k)} T_{k,1}$$

$$T_{k,1} = \psi(1+k) + \psi(2+k) + \psi(3+k) - \psi\left(\frac{1}{2} + k\right) + \pi \tan(k\pi) + 2 \ln 2 - \ln (2 \rho_a \tan \beta)^2$$

La section efficace de diffusion s'obtient par différence :

$$\bar{C}_{SCA} = \bar{C}_{EXT} - \bar{C}_{ABS}$$

Pour une particule diélectrique, on a simplement :

$$\bar{C}_{EXT} = \bar{C}_{SCA} = \frac{DL}{96} \pi \rho_a^2 \left\{ 32 - 3 \pi \rho_a {}_1F_2 \left(\frac{1}{2}; 2, 3; -\left(\frac{\rho_a}{2}\right)^2 \right) \right\}$$

Chapitre 3

Transfert Radiatif en Milieu Hétérogène et Participant - Application aux Photobioréacteurs

« L'expérimentation par elle-même ne peut guère conduire au progrès. Elle ne peut permettre de contrôler que si l'on a une théorie, donc si l'on dispose d'outils d'extrapolation nécessaires à la prédiction ».

René Thom
1923 - 2002



S. Dalí - 1952
Beauté et Phénomènes de Transport

1- L'Équation des Transferts Radiatifs

1.1- Introduction

L'équation des transferts radiatifs (ETR) a été établie au chapitre premier dans le cas général d'un milieu hétérogène diffusant, pouvant absorber et émettre du rayonnement. Nous en avons donné une démonstration classique par bilan d'énergie (cette démonstration est similaire à celle des ouvrages de référence du domaine comme Chandrasekhar, 1960 ; Özisik, 1973 ; Siegel et Howell, 2002), en insistant sur le fait que cette démonstration ne s'intégrait pas directement dans le formalisme général développé en début de chapitre. En effet, l'ETR est en fait un cas particulier de l'équation de transport de particules (ETP) qui peut s'établir dans le formalisme de la physique statistique du non équilibre, plus en accord avec la présentation donnée au début du chapitre 1 (Duderstadt et Martin, 1979). On retrouve ici la dualité onde – corpuscule puisque la radiance ou intensité spécifique I_λ peut ainsi se concevoir comme l'énergie rayonnante véhiculée par un photon à la vitesse \vec{v} dans la direction $\vec{\Omega} = \vec{v}/|\vec{v}|$ (ETP), soit comme la norme du vecteur de Poynting qui représente l'énergie portée par une onde électromagnétique dans la direction $\vec{\Omega} = \vec{S}/|\vec{S}|$ (ETR, chap. 1). Rappelons qu'indépendamment de ces considérations, il existe une démonstration axiomatique de cette équation (Preisendorfer, 1957) qui englobe les deux formalismes.

Si l'on considère la diffusion comme élastique (on néglige notamment la fluorescence), indépendante (cas de la plupart des applications, voir figure I.2), et dans les conditions d'équilibre thermodynamique local, les équations (I.4.35 et 37) sont deux formes générales équivalentes de l'ETR qui, d'une façon générale, se formule dans un espace euclidien à six dimensions $I_\lambda = f(\vec{r}, \vec{\Omega}, t)$ et demeure généralement un problème spectrique (voir figure III.1). La première forme est connue sous le nom de forme différentielle directionnelle de l'ETR et s'écrit pour un chemin optique $s(\vec{r}, \vec{\Omega})$ et une longueur d'onde λ considérée (voir éq. I.4.35) :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_\lambda(s, \vec{\Omega}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial I_\lambda(s, \vec{\Omega}, t)}{\partial s} - (a_\lambda + \sigma_\lambda) I_\lambda(s, \vec{\Omega}, t) + a_\lambda I_\lambda^\varepsilon(s, t) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda(s, \vec{\Omega}', t) p_\lambda(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}') d\Omega' \quad (\text{III.1.1})$$

où les coefficients spectraux linéiques d'absorption $a_\lambda(s, t)$ et de diffusion $\sigma_\lambda(s, t)$, ainsi que la fonction de phase pour la diffusion $p_\lambda(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')$ constituent les propriétés radiatives du milieu matériel (dépendant rigoureusement de la position et du temps, et liées à la concentration en biomasse par les équations II.2.51-52), dont le calcul a été discuté au chapitre précédent ; I_λ^ε représentant le rayonnement émis par le milieu, sous l'effet essentiellement de la température. Il apparaît clairement dans l'éq. (III.1.1) que la normalisation de la fonction de phase s'entend telle que :

$$\frac{1}{4\pi} \iint_{4\pi} p_\lambda(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}') d\Omega' = 1 \quad (\text{III.1.2})$$

On rappelle également, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, que pour des particules asphériques, la fonction de phase $p(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')$ est en réalité une fonction de phase moyenne obtenue par intégration sur toutes les directions incidentes $\bar{p}_\lambda(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}') = \frac{1}{4\pi} \iint_{4\pi} p_\lambda(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi$, pour laquelle nous n'introduisons pas de différence de notation par la suite par commodité. Comme nous l'avons montré au chapitre premier, il est possible d'exprimer la différentielle d/ds en fonction des cosinus directeurs de la direction $\vec{\Omega}$, faisant ainsi apparaître la forme alternative de l'ETR utilisant l'opérateur de transport (voir éq. I.4.37) :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega}, t)}{\partial t} = -\vec{\Omega} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega}, t) - (a_\lambda + \sigma_\lambda) I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega}, t) + a_\lambda I_\lambda^e(\vec{r}, t) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega}', t) p_\lambda(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}') d\Omega' \quad (\text{III.1.3})$$

Ces deux formes sont bien sûr complètement équivalentes et peuvent s'utiliser de façon complémentaire en fonction des techniques de résolution envisagées. Cette équation revêt une importance considérable dans de nombreux domaines de la physique et sa résolution a donné lieu à une littérature pléthorique depuis les années 60. On peut cependant considérer qu'environ 90% des articles s'intéressent à des problématiques en coordonnées cartésiennes, et que moins de 20% d'entre eux comparent des résultats théoriques à l'expérience. Ce dernier fait est lié à la grande difficulté, quel que soit le domaine d'application, à obtenir des informations expérimentales locales ou directionnelles, mais a largement contribué à négliger le problème de l'effet des propriétés radiatives qui sont souvent prises au hasard pour valider ou comparer telle ou telle méthode numérique ! D'autre part, le retard pris dans le traitement de l'ETR en coordonnées curvilignes est considérable. Les applications sont pourtant nombreuses, mais la complexité additionnelle est grande. En effet, de nombreuses méthodes numériques (voir infra) qui sont basées sur une discrétisation angulaire de l'ETR, ne sont rigoureusement valables qu'en coordonnées cartésiennes car, comme nous l'avons déjà mentionné dans la note I.4 pour le théorème de Poynting, l'utilisation du théorème d'Ostrogradski pour intégrer l'ETR sur $d\vec{\Omega}$ n'est valable que sur une surface fermée, ce qui rend délicate l'utilisation de ces méthodes en coordonnées curvilignes. Il devient alors fondamental de s'assurer que l'on ne viole pas le bilan local d'énergie rayonnante de la phase photonique, obtenu par la précédente intégration telle que nous l'avons montré au chapitre premier (éq. I.4.50) :

$$\frac{1}{c} \frac{\partial G_\lambda}{\partial t} = -\text{div } \vec{q}_\lambda + a_\lambda (G_\lambda^e - G_\lambda) = -\text{div } \vec{q}_\lambda + \mathcal{E}_\lambda - \mathcal{A}_\lambda \quad (\text{III.1.4})$$

Ce bilan fait d'ailleurs apparaître toutes les grandeurs « procédé », définies au chapitre 1, qui vont nous intéresser dans ce chapitre (voir appendice III.1) comme la vitesse volumétrique locale spectrique d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER) $\mathcal{A}_\lambda = a_\lambda G_\lambda$, l'irradiance spectrique $G_\lambda = \iint_{4\pi} I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega}) d\Omega$ (parfois aussi appelée rayonnement incident spectrique), et la densité de flux spectrique d'énergie radiante $\vec{q}_\lambda = \iint_{4\pi} I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega}) \vec{\Omega} d\Omega$. La diffusion élastique étant un phénomène conservatif, elle n'apparaît bien sûr plus dans ce bilan qui traduit que la convergence du flux radiatif ne peut être modifiée que par échange d'énergie avec le milieu matériel.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à un milieu dont la température est suffisamment faible pour négliger le terme d'émission. Cependant, dans la mesure où il s'agit d'un terme isotrope qui ne dépend que de la température, sa prise en considération dans le traitement de l'ETR ne poserait aucun problème particulier ; ainsi cette restriction n'enlève rien à la généralité des méthodes qui seront présentées (surtout en conditions isothermes). D'autre part, à moins de s'intéresser à des phénomènes à la dynamique extrêmement rapide, on peut généralement utiliser la forme de l'ETR en régime quasi-permanent (voir chap. 1). Bien évidemment, comme d'une façon générale les propriétés radiatives du milieu dépendent du temps, cela ne signifie nullement que les grandeurs rayonnantes deviennent une constante du temps !

Finalement, pour terminer cette introduction, on ne redira jamais assez que tout problème de transfert de rayonnement dans un milieu matériel hétérogène ne peut être traité correctement sans passer par la résolution de l'ETR. Dans le cas de milieux réactifs qui nous intéressent particulièrement et qui présentent souvent des géométries très variées ainsi qu'un champ de radiation fortement anisotrope, il est clair qu'il s'agit d'une complexité additionnelle qui est souvent éludée dans la littérature. A notre connaissance, excepté quelques rares tentatives, seules deux équipes ont systématiquement recours à son utilisation pour la modélisation des

photoréacteurs chimiques (Spadoni *et al.*, 1978 ; Cassano *et al.*, 1995), alors même que nous restons les seuls à l'utiliser dans le domaine des photobioréacteurs. Qui plus est, comme nous le démontrerons tout au long de ce chapitre, le développement de méthodes de résolutions performantes de l'ETR va de pair avec une détermination et une utilisation précises des propriétés radiatives du milieu matériel. En effet, en diffusion indépendante, ces propriétés (voir chap. 2) sont calculées pour une particule seule, or en conditions moyennes dans un photobioréacteur, un photon subit environ 10^4 collisions par mètre de trajet optique, ce qui montre à quel point une petite erreur sur ces propriétés pourra être amplifiée au sein du milieu réactionnel, conduisant éventuellement à de très forts écarts entre valeurs calculées et théoriques.

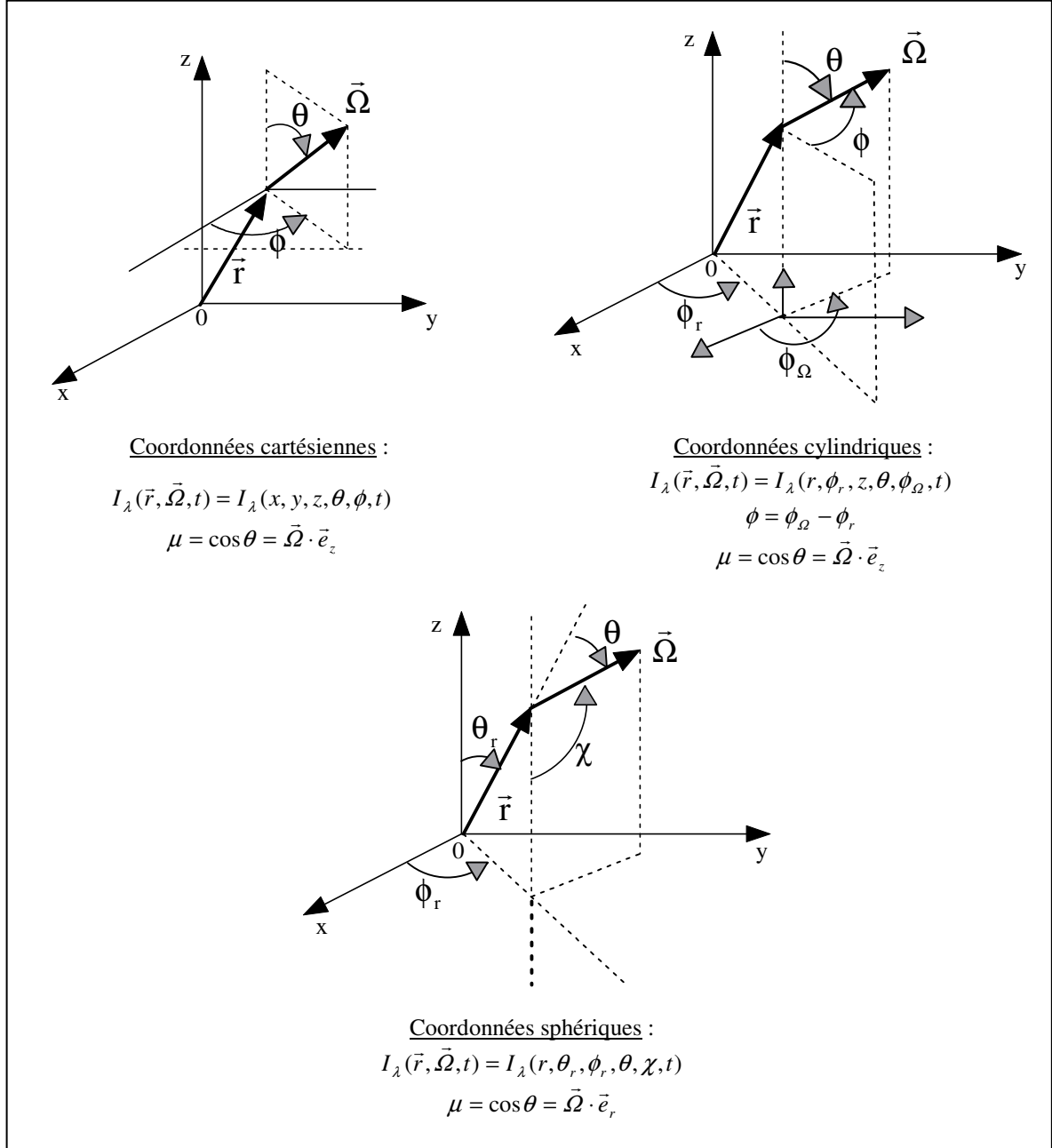


Figure III.1 : Définitions des repères fixe et mobile dans différents systèmes de coordonnées pour l'ETR.

1.2- Forme Différentielle Directionnelle et Solutions Formelles

Compte tenu des hypothèses restrictives que nous venons de discuter, la forme directionnelle de l'ETR qui correspond à nos applications s'écrit donc :

$$\frac{dI_\lambda(s, \vec{\Omega}, t)}{ds} = -(a_\lambda + \sigma_\lambda)I_\lambda(s, \vec{\Omega}, t) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda(s, \vec{\Omega}', t) p_\lambda(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}') d\Omega' \quad (\text{III.1.5})$$

Usuellement, on définit l'épaisseur optique le long du chemin s par l'intégrale (éq. I.4.41) :

$$\tau_\lambda = \int_{s=s_0}^{s=s(\vec{r}, \vec{\Omega})} (a_\lambda + \sigma_\lambda) ds \quad (\text{III.1.6})$$

En supposant que dans la plupart de nos applications, les propriétés radiatives (notamment les coefficients d'absorption et de diffusion) restent constantes en fonction de la position, on obtient plus simplement pour la définition de l'épaisseur optique :

$$\begin{aligned} \tau_\lambda &= (a_\lambda + \sigma_\lambda) \int_{s=s_0}^{s=s(\vec{r}, \vec{\Omega})} ds \equiv (a_\lambda + \sigma_\lambda)(s - s_0) \text{ où } s - s_0 = \vec{r} \cdot \vec{\Omega} \\ \tau'_\lambda &= (a_\lambda + \sigma_\lambda) \int_{s=s'}^{s=s(\vec{r}, \vec{\Omega})} ds \equiv (a_\lambda + \sigma_\lambda)(s - s') \end{aligned} \quad (\text{III.1.7})$$

Ainsi, il est facile de définir le facteur intégrant $\exp(-\tau_\lambda)$ qui conduit à la solution formelle (le long de sa caractéristique) de l'ETR directionnelle (Chandrasekhar, 1960 ; Özisik, 1973 ; Duderstadt et Martin, 1979 ; Cassano *et al.*, 1995) :

$$I_\lambda(\tau_\lambda, \vec{\Omega}, t) = I_\lambda^0(\tau_\lambda^0, \vec{\Omega}, t) \exp[-\tau_\lambda(t)] + \int_{\tau_\lambda^0}^{\tau_\lambda} \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda(\tau_\lambda, \vec{\Omega}', t) p_\lambda(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}') d\Omega' \exp[-\tau'_\lambda(t)] d\tau'_\lambda \quad (\text{III.1.8})$$

Bien évidemment, dans le cas de milieux matériels homogènes, ne diffusant pas le rayonnement, la solution formelle se simplifie énormément pour donner :

$$I_\lambda(\tau_\lambda, \vec{\Omega}, t) = I_\lambda^0(\tau_\lambda^0, \vec{\Omega}, t) \exp[-\tau_\lambda(t)] \text{ avec } \tau_\lambda(t) = a_\lambda(t) \int_{s=s_0}^{s=s(\vec{r}, \vec{\Omega})} ds \quad (\text{III.1.9})$$

qui apparaît comme une généralisation de la loi de Bouguer en trois dimensions, et conduit généralement à des solutions analytiques au problème de transfert de rayonnement (Duderstadt et Martin, 1979).

D'une façon générale, la solution formelle (III.1.8) pour un milieu hétérogène n'est pas exploitable directement, mais néanmoins, elle a inspiré un certain nombre de méthodes numériques de résolution de l'ETR. Elle est en effet bien adaptée si l'on envisage d'utiliser une méthode d'approximation de solution, bien que présentant de nombreux inconvénients. En effet, la recherche de solutions exploitables adaptées à un problème aux limites génère une complexité mathématique importante et des temps de calcul très élevés, même pour des cas pratiques simples, en raison des couplages importants et des intégrations multiples (Duderstadt et Martin, 1979). De plus, le problème de discontinuité du champ de rayonnement aux limites apparaît souvent difficile à gérer.

Pour ces raisons, la solution formelle (III.1.8) est généralement très peu utilisée en coordonnées cartésiennes, à la seule exception notable de la méthode F_N développée originellement dans ce cadre (Siewert, 1978 ; Mengüç et Viskanta, 1983 ; Kumar et Felske, 1986), puis généralisée à des problèmes avec symétrie

cylindrique ou sphérique (Siewert et Thomas, 1985). Par contre, en raison de la plus grande difficulté à développer des méthodes d'approximation d'équation en coordonnées curvilignes, la solution formelle (III.1.8) a servi de base à bon nombre de méthodes numériques développées dans ce cas. En coordonnées cylindriques, elle a notamment été utilisée par Romero *et al.* (1997) avec des modèles d'émission de lampes, ou dans les nombreux travaux de Thynell (Thynell et Özisik, 1987 ; Thynell, 1989 ; Pessoa-Filho et Thynell, 1995) en une ou deux dimensions. Dans ce dernier cas, elle apparaît bien adaptée à l'utilisation de la méthode YIX qui permet de mieux gérer le problème de discontinuité aux limites (Hsu *et al.*, 1999) et qui réduit l'ordre des intégrales multiples (Siegel et Howell, 2002). Elle a aussi été utilisée en trois dimensions (Crosbie et Lee, 1987), voir couplée à une nouvelle méthode de dégénérescence de dimension (Mahanta et Mishra, 2002). En symétrie sphérique, la solution formelle est exploitée soit directement à partir d'une technique d'expansion de fonctions propres singulières ou de fonctions de Green (Erdmann et Siewert, 1968 ; Case *et al.*, 1970 ; El-Wakil *et al.*, 2001), soit couplée à des méthodes d'éléments finis utilisant des schémas de Galerkin (Thynell et Özisik, 1985) ou de collocation (Wilson et Nanda, 1990).

Cependant, dans la quasi-totalité de ces applications en coordonnées curvilignes, la fonction de phase est considérée comme isotrope ou bien on utilise une expression excessivement simple comme celle de diffusion linéaire anisotrope (éq. II.4.37), ce qui limite fortement le domaine d'application des solutions obtenues. De très rares travaux utilisent une fonction de phase anisotrope décomposée en polynômes de Legendre (éq. II.4.35), ce qui induit alors une complexité accrue dans l'évaluation numérique des intégrales et rajoute au temps de calcul.

1.3- Forme Utilisant l'Opérateur de Transport

La forme équivalente à l'équation directionnelle (III.1.5), avec les mêmes hypothèses, et qui utilise l'opérateur de transport ($\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}}$) s'écrit comme démontré au chapitre premier :

$$\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}} I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{\Omega}, t) = -(a_{\lambda} + \sigma_{\lambda}) I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{\Omega}, t) + \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \iint_{4\pi} I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{\Omega}', t) p_{\lambda}(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}') d\Omega' \quad (\text{III.1.10})$$

L'utilisation de cette forme est mieux adaptée aux méthodes de résolution par approximation d'équation (méthodes P_N et S_N notamment ; voir paragraphe 2.3 et Siegel et Howell, 2002). Il est pour cela nécessaire de définir les variables caractérisant l'espace euclidien choisi (voir figure III.1) pour $I_{\lambda} = f(\vec{r}, \vec{\Omega}, t)$, puis d'exprimer l'opérateur ($\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}}$) dans différents systèmes de coordonnées (voir tableau III.1). En coordonnées curvilignes, la nature du problème aux limites étudié permet souvent de dégager une symétrie (symétrie de révolution en coordonnées cylindriques et symétrie sphérique) ; il est alors possible de définir un opérateur symétrique ($\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}}$)^o simplifié (voir Tableau III.1) qui sera notamment très utile pour les applications que nous envisageons dans ce travail. En effet, la notion de symétrie du champ de radiation, en relation avec la théorie constructale développée par Bejan (2000) apparaîtra, tel que nous le verrons au chapitre 4, comme un critère important de conception des photoréacteurs industriels.

Dans la suite de ce travail, nous avons systématiquement privilégié l'utilisation de l'ETR sous la forme de l'éq. (III.1.10), que ce soit en une ou trois dimensions, en coordonnées cartésiennes comme en coordonnées curvilignes. Ce choix personnel a été guidé par plusieurs raisons qui nous sont apparues comme des avantages importants. En effet, l'utilisation directe de la forme différentielle évite le recours à un arsenal mathématique très lourd, y compris pour des hypothèses simplistes en regard des propriétés radiatives du milieu matériel ; de plus les méthodes numériques sont généralement plus rapides que celles utilisant la forme intégrale, et surtout, c'est la seule possibilité de fixer *a priori* les directions discrètes par le choix de la quadrature. Ce dernier point est fondamental si l'on envisage de travailler avec les propriétés radiatives angulaires exactes au lieu d'approximations par polynômes de Legendre, ce qui nécessite, comme nous le verrons plus loin, le calcul d'une matrice de diffusion angulaire $P_{\mu\mu'}$. Étant donné le temps CPU élevé qui peut être nécessaire pour le calcul des propriétés radiatives angulaires de particules asphériques (voir chapitre 2), il est hors de question d'intégrer ce calcul dans les méthodes de résolution de l'ETR, et la matrice $P_{\mu\mu'}$ doit être générée au préalable, ce qui impose le choix d'une méthode d'approximation d'équation.

Tableau III.1 : Expressions de l'opérateur de transport ($\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}}$) et de l'opérateur de transport « symétrique » $(\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}})^\circ$ dans différents systèmes de coordonnées (les notations sont précisées sur la figure III.1). Les différentes définitions utiles de la densité de flux d'énergie radiante \vec{q}_λ sont également indiquées.

Coordonnées cartésiennes :

$$\begin{aligned}\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}} \Psi &= (1 - \mu^2)^{1/2} \left[\cos \phi \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \sin \phi \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right] + \mu \frac{\partial \Psi}{\partial z} \\ &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \sin \theta \sin \phi \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \cos \theta \frac{\partial \Psi}{\partial z} \\ q_{\lambda,x} &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\lambda \cos \phi \sin^2 \theta d\theta d\phi, \quad q_{\lambda,y} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\lambda \sin \phi \sin^2 \theta d\theta d\phi, \quad q_{\lambda,z} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\lambda \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 I_\lambda \mu d\mu d\phi\end{aligned}$$

Coordonnées cylindriques :

$$\begin{aligned}\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}} \Psi &= (1 - \mu^2)^{1/2} \cos \phi \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{(1 - \mu^2)^{1/2}}{r} \sin \phi \left[\frac{\partial \Psi}{\partial \phi_r} - \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} \right] + \mu \frac{\partial \Psi}{\partial z} \\ &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{\sin \theta \sin \phi}{r} \left[\frac{\partial \Psi}{\partial \phi_r} - \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} \right] + \cos \theta \frac{\partial \Psi}{\partial z} \\ (\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}} \Psi)^\circ &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial \Psi}{\partial r} - \frac{\sin \theta \sin \phi}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \phi} + \cos \theta \frac{\partial \Psi}{\partial z} \\ &= \cos \theta \frac{\partial \Psi}{\partial z} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} (\sin \phi \Psi) + \frac{\sin \theta \cos \phi}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \Psi) \\ q_{\lambda,r} &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\lambda \cos \phi \sin^2 \theta d\theta d\phi, \quad q_{\lambda,\phi} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\lambda \sin \phi \sin^2 \theta d\theta d\phi, \quad q_{\lambda,z} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I_\lambda \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 I_\lambda \mu d\mu d\phi\end{aligned}$$

Coordonnées sphériques :

$$\begin{aligned}\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}} \Psi &= \mu \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{(1 - \mu^2)^{1/2}}{r} \frac{\sin \chi}{\sin \theta_r} \frac{\partial \Psi}{\partial \phi_r} + \frac{(1 - \mu^2)^{1/2}}{r} \cos \chi \frac{\partial \Psi}{\partial \theta_r} + \frac{1 - \mu^2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} - \frac{(1 - \mu^2)^{1/2}}{r} \frac{\sin \chi}{\tan \theta_r} \frac{\partial \Psi}{\partial \chi} \\ &= \cos \theta \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{\cos \theta}{r} \frac{\sin \chi}{\sin \theta_r} \frac{\partial \Psi}{\partial \phi_r} + \frac{\cos \theta}{r} \cos \chi \frac{\partial \Psi}{\partial \theta_r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} - \frac{\cos \theta}{r} \frac{\sin \chi}{\tan \theta_r} \frac{\partial \Psi}{\partial \chi} \\ (\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}} \Psi)^\circ &= \mu \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{1 - \mu^2}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \mu} = \cos \theta \frac{\partial \Psi}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \\ &= \frac{\mu}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Psi) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \mu} [(1 - \mu^2) \Psi] = \frac{\cos \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \Psi) - \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} [\Psi \sin \theta] \\ q_{\lambda,r} &= 2\pi \int_0^\pi I_\lambda \cos \theta \sin \theta d\theta = 2\pi \int_{-1}^1 I_\lambda \mu d\mu\end{aligned}$$

2- Méthodes de Résolution de l'Équation des Transferts Radiatifs

Comme nous l'avons précisé plus haut, la littérature concernant les méthodes de résolution de l'ETR est extrêmement abondante dans de nombreuses spécialités de la physique théorique, et il est hors de question ici de toutes les passer en revue. L'objectif de ce paragraphe consiste à présenter les méthodes existantes que nous utilisons aussi bien que les méthodes originales que nous avons développées dans ce travail. Chaque fois que cela sera nécessaire, l'apport de notre approche sera discuté et replacé dans le contexte des méthodes concurrentes. Nous avons déjà expliqué les raisons pour lesquelles nous préférons travailler en monodimensionnel avec des méthodes d'approximation d'équation ; nous présenterons en fin de paragraphe, en la justifiant, la méthode d'éléments finis que nous avons choisie pour travailler en trois dimensions.

2.1- Dépendance Azimutale et Définition du Repère Mobile pour l'ETR Monodimensionnelle

Dans le cas d'une simplification monodimensionnelle de l'ETR, le champ de radiation ne dépend plus que d'une variable d'espace et de la direction $\vec{\Omega}$ caractérisée généralement par un angle polaire θ et un azimut ϕ , soit $I_\lambda(r, \vec{\Omega}, t) = I_\lambda(r, \theta, \phi, t)$. Dans ces conditions, si le référentiel mobile est judicieusement choisi par rapport à la variable d'espace r dans chaque système de coordonnées (voir infra), l'ETR monodimensionnelle ne dépend plus explicitement de l'azimut ϕ (dans le cadre de particules présentant une symétrie de révolution et orientées au hasard tel que discuté au chapitre précédent), excepté par les conditions aux limites et la fonction de phase $p_\lambda(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}') = p_\lambda(\theta, \phi, \theta', \phi') = p_\lambda(\cos \Theta)$. En effet, généralement les angles θ et θ' ne sont pas coplanaires et l'angle Θ entre les directions incidente et diffusée est donné, en accord avec les notations définies sur la figure II.2 du chapitre précédent, par :

$$\cos \Theta = \mu\mu' + (1 - \mu^2)^{1/2}(1 - \mu'^2)^{1/2} \cos \Phi = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi') \quad (\text{III.2.1})$$

Cependant, la prise en considération d'une dépendance de l'azimut ϕ , ainsi que de l'angle diffusé ϕ' dans la fonction source n'a de sens que si le champ de radiation peut lui-même en dépendre. La théorie de Lorenz-Mie fournissant directement les valeurs de $p_\lambda(\cos \Theta)$ comme nous l'avons vu au chapitre précédent, une telle dépendance ne peut donc provenir que des conditions aux limites.

D'une façon générale, ces conditions aux limites doivent tenir compte d'un rayonnement incident collimaté (θ_c, ϕ_c), d'un rayonnement non collimaté (qui peut alors être diffus ou quelconque), ainsi que des réflexions diffuse et spéculaire à l'interface. Dans certaines conditions bien particulières mais néanmoins difficiles à rencontrer expérimentalement, le rayonnement non collimaté incident peut présenter une dépendance azimutale. Dans ce cas, en s'inspirant de Chandrasekhar (1960), Kumar et Felske (1986) ont montré qu'il était judicieux de réaliser une expansion en séries de Fourier des conditions aux limites et des intensités spécifiques par apport à la variable $(\phi - \phi_0)$ sous la forme :

$$I_\lambda(r, \theta, \phi) = \sum_{m=0}^{\infty} I_\lambda^m(r, \theta) \cos m(\phi - \phi_0) + \sum_{m=1}^{\infty} I_\lambda^m(r, \theta) \sin m(\phi - \phi_0) \quad (\text{III.2.2})$$

Il est alors possible de transformer l'ETR générale en un système de m équations indépendantes de l'azimut, sur lequel on peut envisager une méthode de résolution adéquate. Concernant un rayonnement collimaté seul, il est bien évident que dans la mesure où ϕ_0 est arbitraire, il existe une symétrie azimutale qui permet de ramener aisément le problème à la seule dépendance de l'angle d'incidence polaire θ_c . En conséquence, l'ETR monodimensionnelle est très généralement un problème indépendant de l'azimut, ou peut s'y ramener. C'est pour cette raison qu'à de très rares exceptions près, le problème de résolution monodimensionnelle de l'ETR se

limite à l'étude du cas indépendant de l'azimut (Kumar *et al.*, 1990), et nous ne dérogerons pas à cette règle dans les parties qui suivent.

Enfin, pour des raisons d'harmonisation de présentation qui apparaîtront clairement au lecteur dans la partie traitant de l'ETR en coordonnées curvilignes, nous avons choisi de redéfinir le repère mobile de la façon la plus judicieuse possible, quitte à aller à l'encontre des notations générales présentées plus haut et le plus couramment admises dans la littérature. Pour ce faire, nous emploierons systématiquement un angle polaire β et un azimut ξ , définis par rapport à la variable d'espace privilégiée, tel que précisé dans chaque système de coordonnées sur la figure III.2. Ce choix, très peu courant dans la littérature mais que nous avons déjà implicitement privilégié (Cornet *et al.*, 1995), devrait permettre de gagner en simplicité et en homogénéité, donc en clarté de présentation. Par rapport à la partie qui précède, et ceci pour toute la partie traitant de l'ETR monodimensionnelle (paragraphe 2.1 à 2.3), il conviendra d'opérer les substitutions conventionnelles suivantes :

$$\begin{array}{lcl}
 \cos \Theta & \rightarrow & \cos \Theta \\
 \Phi = \phi - \phi' & \rightarrow & \Phi = \xi - \xi' \\
 \theta & \rightarrow & \beta \\
 \phi & \rightarrow & \xi \\
 \mu = \cos \theta & \rightarrow & \mu = \cos \beta
 \end{array} \quad (\text{III.2.3})$$

Ce changement de repère qui est précisé pour chaque géométrie sur la figure III.2 présente l'énorme avantage de conduire à une forme symétrique monodimensionnelle de l'ETR identique dans tout système de coordonnées. En effet, dans ces conditions, l'opérateur monodimensionnel symétrique et indépendant de l'azimut pour l'ETR est toujours donné par $(\vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}})^{\bullet} = \cos \beta \frac{d}{du}$ où u est égal à x en coordonnées cartésiennes et à r en coordonnées curvilignes. Comme on peut le constater sur la figure III.2, notre convention est parfaitement naturelle pour les géométries rectangulaire et sphérique qui présentent d'ailleurs des analogies, mais elle peut heurter de prime abord dans le cas de la géométrie cylindrique pour laquelle un changement de base s'impose.

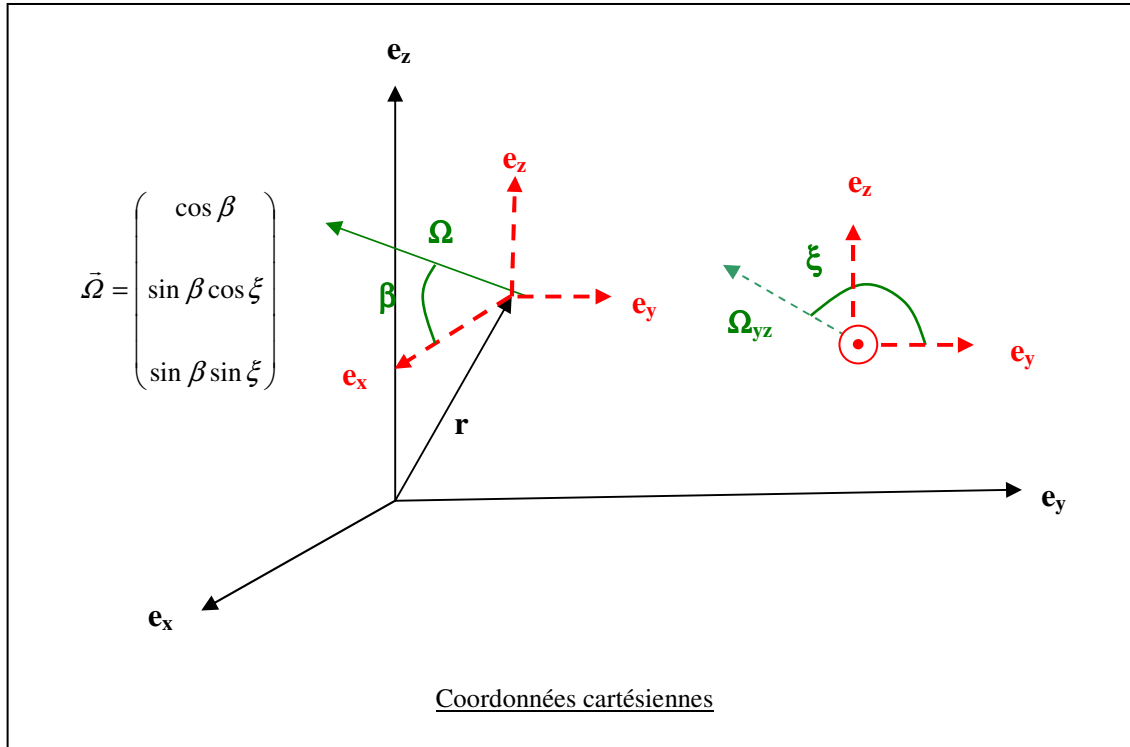


Figure III.2 : Changement de base dans différents systèmes de coordonnées pour l'ETR monodimensionnelle.

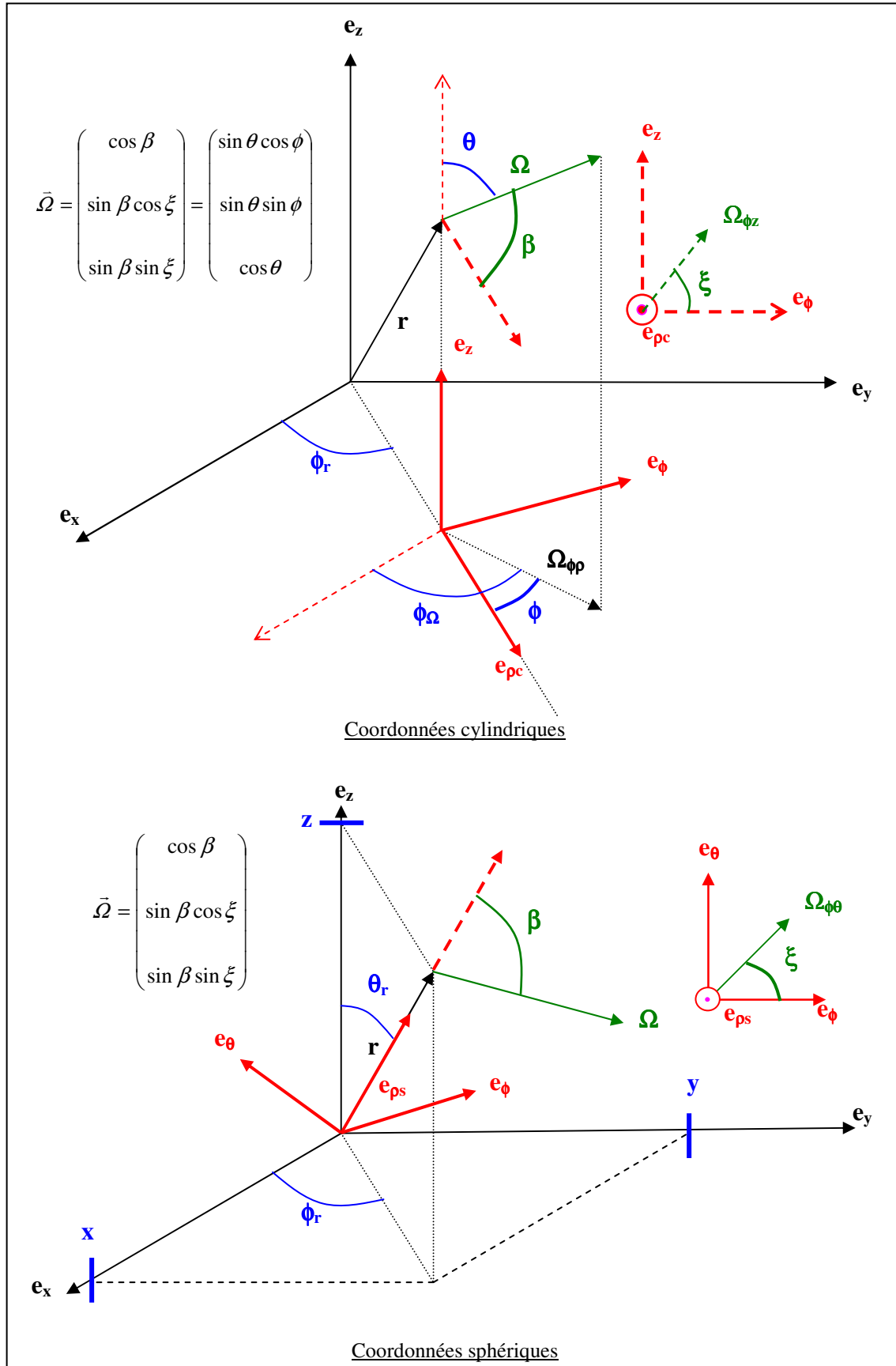


Figure III.2 (suite) : Changement de base dans différents systèmes de coordonnées pour l'ETR monodimensionnelle.

Le repère mobile et les variables étant précisés par rapport à l'axe privilégié u sur la figure III.2 ; à partir de ce qui précède, de l'éq. (III.1.10) et du tableau III.1, dans le cadre d'un problème indépendant de l'azimut ξ , on obtient la forme générale monodimensionnelle de l'ETR dans les trois géométries sous la forme :

$$\cos \beta \frac{dI_\lambda(u, \beta, t)}{du} = -(a_\lambda + \sigma_\lambda) I_\lambda(u, \beta, t) + \frac{\sigma_\lambda}{2} \int_0^\pi I_\lambda(u, \beta', t) p_\lambda(\beta, \beta') \sin \beta' d\beta' \quad (\text{III.2.4})$$

En appliquant la définition de l'épaisseur optique à ces conditions, l'éq. (III.1.7) devient :

$$\tau_\lambda = (a_\lambda + \sigma_\lambda) u \quad (\text{III.2.5})$$

ce qui conduit à une forme alternative condensée de l'éq. (III.2.4), en accord complet avec la littérature en coordonnées cartésiennes (Chandrasekhar, 1960 ; Ozisik, 1973 ; Siegel et Howell, 2002) :

$$\mu \frac{dI_\lambda(\tau_\lambda, \mu, t)}{d\tau_\lambda} = -I_\lambda(\tau_\lambda, \mu, t) + \frac{\varpi_\lambda}{2} \int_{-1}^1 I_\lambda(\tau_\lambda, \mu', t) p_\lambda(\mu, \mu') d\mu' \quad (\text{III.2.6})$$

$\varpi_\lambda = \sigma_\lambda / (a_\lambda + \sigma_\lambda)$ étant l'albédo de diffusion simple (voir chapitre 1).

2.2- Méthodes Monodimensionnelles Simplifiées pour l'Obtention de Solutions Analytiques

Parmi les nombreuses méthodes simplifiées qui ont été développées pour la résolution de l'ETR monodimensionnelle (en coordonnées cartésiennes surtout), nous avons décidé de ne retenir que les méthodes suffisamment générales, laissant une large part à la prise en compte de fonctions de phases réelles correspondant notamment à nos applications, alors même que de nombreuses techniques ont été proposées pour traiter des applications thermiques et imposent une fonction de phase isotrope ou quasi isotrope. C'est en particulier le cas de l'approximation de diffusion (Siegel et Howell, 2002) ou de l'approximation de diffusion linéaire anisotrope (LAS, Siegel et Howell, 2002) qui n'est valable que pour des particules sphériques de très petit paramètre de taille. De même, la méthode de Milne-Eddington ou méthode des moments d'ordre 1 (Siegel et Howell, 2002) qui suppose une fonction de phase isotrope sur chaque hémisphère défini par l'angle solide, moins évolutive que la méthode à deux flux, convient assez mal aux applications que nous envisageons et ne sera pas reprise ici.

L'intérêt de discuter en détail de méthodes approchées mais simples prend tout son sens quand on sait que sous certaines conditions, il est alors possible d'obtenir des solutions analytiques au problème de transfert de rayonnement monodimensionnel. Ces solutions analytiques, toujours mieux adaptées à des préoccupations d'ingénierie, seront comme nous le verrons au chapitre suivant, fort utiles pour simplifier la formulation du couplage avec les vitesses réactionnelles, permettant ainsi de disposer d'outils efficaces aussi bien pour la régulation prédictive par modèle (nécessitant de faibles temps calcul) que pour la conception de photoréacteurs. Néanmoins, si pour ces raisons leur intérêt ne fait aucun doute, elles ne peuvent prétendre à une description précise du phénomène dans une large gamme de conditions opératoires (types de particules, épaisseurs optiques, conditions aux limites, etc.) et devront donc être complétées par des approches plus rigoureuses.

2.2.1- Coordonnées Cartésiennes

Les solutions analytiques de l'éq. (III.2.6) avec $u = x$ peuvent être recherchées par deux méthodes suffisamment souples pour les généralisations envisagées et que nous nous proposons de développer ici ; il s'agit des méthodes dites à deux flux et à six flux.

2.2.1.1- La méthode à Deux Flux et ses Généralisations

Cette méthode, probablement la plus ancienne (Schuster, 1905), a été reprise par Chandrasekhar (1960) puis généralisée dans les années 70-80 (Mengüç et Viskanta, 1983). Elle a d'ailleurs été développée indépendamment dans les domaines de la spectroscopie où elle porte le nom de théorie de Kubelka-Munk, et du transport de neutrons (Wing, 1962). Si ses bases théoriques peuvent sembler bien établies, elle a malgré tout engendré une littérature extrêmement abondante, souvent doublée d'une certaine confusion, même sur une époque très récente. Dans la mesure où nous envisageons de présenter ici des généralisations qui n'ont, à notre connaissance, pas fait l'objet de publications, il semblait donc préférable de revenir quelque peu sur les fondements de la méthode.

Le développement d'une méthode à deux flux repose avant tout sur une hypothèse liant l'intensité spécifique $I(x, \beta)$ à l'angle polaire β sur chacun des deux hémisphères définis par les valeurs positives $0 < \mu = \cos \beta < \pi/2$ et négatives $\pi/2 < \mu = \cos \beta < \pi$ du cosinus directeur de l'angle solide $d\Omega^\pm$ considéré. Historiquement, l'hypothèse retenue, plutôt mal adaptée à nos applications, considère le champ de radiation diffus (isotrope sur un hémisphère) ; base sur laquelle nous allons rapidement rappeler les fondements de la méthode.

Champ de Radiation Diffus

Indépendamment de toute hypothèse sur le champ de radiation, il est possible d'intégrer l'éq. (III.2.4) sur toutes les directions de l'angle solide $d\Omega = 2\pi \sin \beta d\beta$ pour faire apparaître les grandeurs physiques d'intérêt (la densité de flux et l'irradiance), en simplifiant par 2π :

$$\frac{d}{dx} \int_0^\pi I_\lambda(\beta) \cos \beta \sin \beta d\beta = -(a_\lambda + \sigma_\lambda) \int_0^\pi I_\lambda(\beta) \sin \beta d\beta + \frac{\sigma_\lambda}{2} \int_0^\pi \int_0^\pi I_\lambda(\beta') p_\lambda(\beta, \beta') \sin \beta' \sin \beta d\beta' d\beta \quad (\text{III.2.7})$$

Les propriétés de symétrie de la fonction de phase $p(\beta, \beta') = p(\beta', \beta)$ dans la double intégrale du terme source qui correspondent à des propriétés générales de toute intégrale de collision de Boltzmann (Duderstadt et Martin, 1979 ; De Groot et Mazur, 1984) permettent d'effectuer séparément les intégrations de la fonction de phase et des intensités en commençant par l'intégrale sur la direction incidente β sous la forme :

$$\frac{d}{dx} \int_0^\pi I_\lambda(\beta) \cos \beta \sin \beta d\beta = -(a_\lambda + \sigma_\lambda) \int_0^\pi I_\lambda(\beta) \sin \beta d\beta + \sigma_\lambda \int_0^\pi I_\lambda(\beta') \sin \beta' d\beta' \frac{1}{2} \int_0^\pi p_\lambda(\beta, \beta') \sin \beta d\beta \quad (\text{III.2.8})$$

Le dernier terme représentant l'intégrale de la fonction de phase, normé à 1 par définition, peut être intégré en deux parties, correspondant à chaque hémisphère :

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi p_\lambda(\beta, \beta') \sin \beta d\beta = \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} p_\lambda(\beta, \beta') \sin \beta d\beta + \frac{1}{2} \int_{\pi/2}^\pi p_\lambda(\beta, \beta') \sin \beta d\beta = f_{2,\lambda} + b_{2,\lambda} = 1 \quad (\text{III.2.9})$$

faisant ainsi apparaître la fraction ante diffusée $f_{2,\lambda}$ et la fraction rétro diffusée $b_{2,\lambda}$, qui permettent de réécrire l'équation (III.2.8) sous la forme d'un système de deux équations correspondant à chaque hémisphère $d\Omega^\pm / 2\pi = \sin \beta d\beta^\pm = -d\mu^\pm$ en scindant judicieusement la fonction source, et en tenant compte cette fois-ci du caractère diffus des intensités les rendant indépendantes de l'angle β^\pm :

$$\begin{cases} \frac{dI_\lambda^+}{dx} \int_0^{\pi/2} \cos \beta \sin \beta d\beta = -(a_\lambda + \sigma_\lambda) I_\lambda^+ \int_0^{\pi/2} \sin \beta d\beta + \sigma_\lambda \left[f_{2,\lambda} I_\lambda^+ \int_0^{\pi/2} \sin \beta' d\beta' + b_{2,\lambda} I_\lambda^- \int_{\pi/2}^\pi \sin \beta' d\beta' \right] \\ \frac{dI_\lambda^-}{dx} \int_{\pi/2}^\pi \cos \beta \sin \beta d\beta = -(a_\lambda + \sigma_\lambda) I_\lambda^- \int_{\pi/2}^\pi \sin \beta d\beta + \sigma_\lambda \left[b_{2,\lambda} I_\lambda^+ \int_0^{\pi/2} \sin \beta' d\beta' + f_{2,\lambda} I_\lambda^- \int_{\pi/2}^\pi \sin \beta' d\beta' \right] \end{cases} \quad (\text{III.2.10})$$

En effectuant les intégrales et en utilisant $f_{2,\lambda} = 1 - b_{2,\lambda}$, on arrive aisément au système suivant :

$$\begin{cases} \frac{dI_{\lambda}^{+}}{dx} = -\hat{a}_{d,\lambda} I_{\lambda}^{+} + \hat{\sigma}_{d,\lambda} [I_{\lambda}^{-} - I_{\lambda}^{+}] \\ \frac{dI_{\lambda}^{-}}{dx} = \hat{a}_{d,\lambda} I_{\lambda}^{-} + \hat{\sigma}_{d,\lambda} [I_{\lambda}^{-} - I_{\lambda}^{+}] \end{cases} \quad (\text{III.2.11})$$

où $\hat{a}_{d,\lambda} = 2a_{\lambda}$ et $\hat{\sigma}_{d,\lambda} = 2b_{2,\lambda}\sigma_{\lambda}$ sont des coefficients hémisphériques ; l'indice d précisant l'hypothèse diffuse sur chaque hémisphère. On remarquera avec pertinence sur le système (III.2.11) qu'à partir des définitions des densités de flux et des irradiances hémisphériques :

$$\begin{aligned} q_{x,\lambda}^{+} &= 2\pi \int_0^{\pi/2} I_{\lambda}^{+} \cos \beta \sin \beta d\beta = \pi I_{\lambda}^{+} \quad ; \quad q_{x,\lambda}^{-} = 2\pi \int_{\pi/2}^{\pi} I_{\lambda}^{-} \cos \beta \sin \beta d\beta = -\pi I_{\lambda}^{-} \\ G_{\lambda}^{+} &= 2\pi \int_0^{\pi/2} I_{\lambda}^{+} \sin \beta d\beta = 2\pi I_{\lambda}^{+} \quad ; \quad G_{\lambda}^{-} = 2\pi \int_{\pi/2}^{\pi} I_{\lambda}^{-} \sin \beta d\beta = 2\pi I_{\lambda}^{-} \end{aligned} \quad (\text{III.2.12})$$

le terme différentiel monodimensionnel, à un facteur π près, représente indifféremment $\text{div } \vec{q}_{\lambda}^{+}$ ou $\overrightarrow{\text{grad}} I_{\lambda}^{+}$. Cette caractéristique qui n'apparaît qu'en coordonnées cartésiennes rend ici la partition de l'éq. (III.2.7) possible, bien que comme nous l'avons déjà souligné, l'intégration de l'éq. (III.2.4) n'a mathématiquement de sens que sur la totalité de l'angle solide $d\Omega$. Nous reviendrons ultérieurement sur les problèmes que cela pose pour appliquer la méthode à deux flux en coordonnées curvilignes.

Note III.1 : La partition du terme source dans l'éq. (III.2.8), permettant de définir la fraction rétro diffusée (eq. III.2.9) en inversant l'ordre d'intégration, repose rigoureusement sur les propriétés de symétrie de la fonction de phase. Ces propriétés sont générales, clairement établies pour toute intégrale de collision (Duderstadt et Martin, 1979 ; De Groot et Mazur, 1984) ou dans le cadre des transferts radiatifs (Chandrasekhar, 1960), et même nécessaires à l'obtention du bilan local d'énergie rayonnante (eq. III.1.4). Dans le cadre d'un champ de radiation indépendant de l'azimut, il n'y a donc aucune raison de définir différemment de l'éq. (III.2.9) la fraction rétro diffusée, contrairement à ce qui est affirmé par Brewster et Tien (1982 a et b) qui procèdent à une double intégration (sur β et β'), ce qui conduit à une forte surestimation de b_2 comme on peut le vérifier en analysant leurs propres résultats (Brewster et Tien, 1982 a), correspondant qui plus est à des propriétés radiatives très particulières et relativement isotropes. Ces auteurs, pourtant réputés dans le domaine, auraient dû se pencher plus avant sur les fondements mathématiques de l'ETR, ce qui aurait évité que d'autres auteurs soient encore récemment influencés par leur erreur (Koenigsdorff et al., 1991 ; Cornet et al., 2003).

Le système (III.2.11) peut alors être résolu après avoir fourni les conditions aux limites adéquates. Il suffit pour cela d'additionner et soustraire respectivement les deux équations du système ; la deuxième équation obtenue permettant d'exprimer la dérivée de la première à partir d'une seule inconnue ($I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-}$) sous la forme :

$$\frac{d^2(I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-})}{dx^2} = \hat{a}_{d,\lambda}(\hat{a}_{d,\lambda} + 2\hat{\sigma}_{d,\lambda})(I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-}) \quad (\text{III.2.13})$$

La solution de cette équation est triviale et après dérivation et séparation des intensités spécifiques I_{λ}^{+} et I_{λ}^{-} permet d'obtenir les relations générales recherchées :

$$\begin{aligned} 2I_{\lambda}^{+} &= A(1 - \alpha_{d,\lambda}) \exp(\delta_{d,\lambda} x) + B(1 - \alpha_{d,\lambda}) \exp(-\delta_{d,\lambda} x) \\ 2I_{\lambda}^{-} &= A(1 + \alpha_{d,\lambda}) \exp(\delta_{d,\lambda} x) + B(1 + \alpha_{d,\lambda}) \exp(-\delta_{d,\lambda} x) \end{aligned} \quad (\text{III.2.14})$$

où l'on a posé :

$$\alpha_\lambda = \sqrt{\frac{\hat{a}_{d,\lambda}}{(\hat{a}_{d,\lambda} + 2\hat{\sigma}_{d,\lambda})}} = \sqrt{\frac{Ea_\lambda}{(Ea_\lambda + 2b_{2,\lambda}Es_\lambda)}} \quad (\text{III.2.15})$$

$$\delta_{d,\lambda} = \sqrt{\hat{a}_{d,\lambda}(\hat{a}_{d,\lambda} + 2\hat{\sigma}_{d,\lambda})} = 2C_X \sqrt{Ea_\lambda(Ea_\lambda + 2b_{2,\lambda}Es_\lambda)} = 2\alpha_\lambda C_X (Ea_\lambda + 2b_{2,\lambda}Es_\lambda)$$

Le paramètre α_λ , qui apparaît indépendant de l'hypothèse sur le champ de radiation est le module de diffusion linéaire ; sa valeur est comprise entre 0 (milieu diffusant) et 1 (milieu absorbant), et il rend compte de façon plus judicieuse que l'albédo de diffusion simple ϖ_λ de l'importance relative des deux phénomènes, car il intègre l'effet de la fonction de phase via la fraction rétro diffusée. Ainsi, pour un micro-organisme, sa valeur est souvent comprise entre 0,8 et presque 1, démontrant que si la diffusion est le phénomène majoritaire (voir les valeurs de ϖ_λ généralement comprises entre 0,6 et 1), l'anisotropie de la fonction de phase rend le comportement du milieu matériel plutôt absorbant. Le paramètre $\delta_{d,\lambda}$ quant à lui joue le rôle de coefficient d'extinction pour la méthode à deux flux, et son expression dépend toujours du choix initial sur le champ de radiation pour intégrer l'éq. (III.2.4).

Note III.2 : Il est possible d'obtenir à l'identique l'éq. (III.2.13) par une approche plus rigoureuse, utilisant le bilan local d'énergie radiante (III.1.4) qui doit toujours être vérifié par les grandeurs hémisphériques I_λ^+ et I_λ^- . Après avoir sommé les deux équations (III.2.11) pour obtenir une expression différentielle de $(I_\lambda^+ - I_\lambda^-)$, on utilise (III.1.4) en régime permanent et sans émission :

$$\text{div } \vec{q}_\lambda = -\mathcal{A}_\lambda = \frac{d\pi(I_\lambda^+ - I_\lambda^-)}{dx} = -\hat{a}_{d,\lambda}\pi(I_\lambda^+ + I_\lambda^-)$$

qui après simplification par π , conduit immédiatement à l'éq. (III.2.13). Cette méthode qui ne change rien au résultat en coordonnées cartésiennes sera employée en coordonnées curvilignes pour étendre le principe de la méthode à deux flux dans ces conditions.

Les constantes A et B sont alors déterminées avec les conditions aux limites choisies. Dans le cas classique d'une irradiation d'un côté avec une densité de flux incidente $q_{0,\lambda}^+$, sans rayonnement ni réflexion à l'arrière du milieu d'épaisseur L , on obtient, à partir des définitions (III.2.12) les grandeurs recherchées (Cornet *et al.*, 1992 ; 1995 ; 1998 ; 2003) :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{q_{x,\lambda}}{q_{0,\lambda}^+} &= \frac{q_{x,\lambda}^+ + q_{x,\lambda}^-}{q_{0,\lambda}^+} = \frac{\pi(I_\lambda^+ - I_\lambda^-)}{\pi I_{0,\lambda}^+} = 2\alpha_\lambda \frac{(1 - \alpha_\lambda) \exp[\delta_{d,\lambda}(x - L)] + (1 + \alpha_\lambda) \exp[-\delta_{d,\lambda}(x - L)]}{(1 + \alpha_\lambda)^2 \exp[\delta_{d,\lambda}L] - (1 - \alpha_\lambda)^2 \exp[-\delta_{d,\lambda}L]} \\ \frac{G_\lambda}{q_{0,\lambda}^+} &= \frac{G_\lambda^+ + G_\lambda^-}{q_{0,\lambda}^+} = \frac{2\pi(I_\lambda^+ + I_\lambda^-)}{\pi I_{0,\lambda}^+} = 4 \frac{(1 + \alpha_\lambda) \exp[-\delta_{d,\lambda}(x - L)] - (1 - \alpha_\lambda) \exp[\delta_{d,\lambda}(x - L)]}{(1 + \alpha_\lambda)^2 \exp[\delta_{d,\lambda}L] - (1 - \alpha_\lambda)^2 \exp[-\delta_{d,\lambda}L]} \end{aligned}} \quad (\text{III.2.16})$$

De même, les expressions des profils d'intensités spécifiques I_λ^+ et I_λ^- permettent de définir dans ce cas pratique la transmission T_λ et la réflexion R_λ aux limites du milieu (Cornet *et al.*, 1992) :

$$\boxed{\begin{aligned} T_\lambda &= \frac{q_{L,\lambda}}{q_{0,\lambda}^+} = \frac{4\alpha_\lambda}{(1 + \alpha_\lambda)^2 \exp[\delta_{d,\lambda}L] - (1 - \alpha_\lambda)^2 \exp[-\delta_{d,\lambda}L]} \\ R_\lambda &= \frac{q_{0,\lambda}^-}{q_{0,\lambda}^+} = \frac{(1 - \alpha_\lambda^2) [\exp(\delta_{d,\lambda}L) - \exp(-\delta_{d,\lambda}L)]}{(1 + \alpha_\lambda)^2 \exp[\delta_{d,\lambda}L] - (1 - \alpha_\lambda)^2 \exp[-\delta_{d,\lambda}L]} \end{aligned}} \quad (\text{III.2.17})$$

Ces relations analytiques simples sont d'une grande utilité pour estimer rapidement le profil d'irradiance si le cas physique considéré est en accord avec les CL choisies. Bien évidemment, le problème peut être résolu avec d'autres conditions aux limites ; un cas particulièrement intéressant est l'irradiation symétrique

d'un milieu d'épaisseur L avec la même densité de flux incidente $q_{0,\lambda}^\pm$. On obtient alors aisément par la même résolution les relations (Cornet *et al.*, 1995) :

$$\begin{aligned} \frac{q_{x,\lambda}}{q_{0,\lambda}^+} &= 2\alpha_\lambda \frac{\exp(-\delta_{d,\lambda}x) [(\alpha_\lambda - 1) + (\alpha_\lambda + 1)\exp(\delta_{d,\lambda}L)] - \exp(\delta_{d,\lambda}x) [(\alpha_\lambda + 1) + (\alpha_\lambda - 1)\exp(-\delta_{d,\lambda}L)]}{(1 + \alpha_\lambda)^2 \exp[\delta_{d,\lambda}L] - (1 - \alpha_\lambda)^2 \exp[-\delta_{d,\lambda}L]} \\ \frac{G_\lambda}{q_{0,\lambda}^+} &= 4 \frac{\exp(\delta_{d,\lambda}x) [(\alpha_\lambda + 1) + (\alpha_\lambda - 1)\exp(-\delta_{d,\lambda}L)] + \exp(-\delta_{d,\lambda}x) [(\alpha_\lambda - 1) + (\alpha_\lambda + 1)\exp(\delta_{d,\lambda}L)]}{(1 + \alpha_\lambda)^2 \exp[\delta_{d,\lambda}L] - (1 - \alpha_\lambda)^2 \exp[-\delta_{d,\lambda}L]} \end{aligned} \quad (\text{III.2.18})$$

Les profils obtenus (Cornet *et al.*, 1995) montrent alors, comme attendu, une symétrie de part et d'autre de la demi épaisseur du milieu $L/2$.

Champ de Radiation Collimaté

L'hypothèse d'un champ de radiation diffus sur chaque hémisphère n'est pas la seule façon de rendre les intensités spécifiques indépendantes de l'angle polaire β . Une autre hypothèse correspondant à de nombreux cas pratiques consiste à supposer un rayonnement collimaté suivant une direction privilégiée β_c . Dans ces conditions, sur chaque hémisphère positif et négatif $d\Omega^\pm$, les intensités spécifiques s'écrivent à l'aide de la fonction de Dirac :

$$\begin{aligned} I_\lambda^+(\beta) &= I_\lambda^+ \delta(\beta - \beta_c^+) \\ I_\lambda^-(\beta) &= I_\lambda^- \delta(\beta - \beta_c^-) \end{aligned} \quad (\text{III.2.19})$$

Remarquons que par rapport au cas diffus précédent, cette approche introduit implicitement une loi (simple) pour les intensités qui ne peuvent exister que suivant une direction privilégiée (β_c^\pm), ce qui ouvre la porte à des lois plus générales et donc à des extensions possibles de la méthode. Il est alors facile de reprendre la démarche de la méthode à deux flux au niveau de l'éq. (III.2.10) en la généralisant à l'aide de (III.2.19) ; on obtient :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dx} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_\lambda^+ \delta(\beta - \beta_c^+) \cos \beta \, d\Omega^+ &= -(a_\lambda + \sigma_\lambda) \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_\lambda^+ \delta(\beta - \beta_c^+) \, d\Omega^+ \\ &\quad + \sigma_\lambda \left[f_{2,\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_\lambda^+ \delta(\beta' - \beta_c^+) \, d\Omega'^+ + b_{2,\lambda} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi I_\lambda^- \delta(\beta' - \beta_c^-) \, d\Omega'^- \right] \\ \frac{d}{dx} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi I_\lambda^- \delta(\beta - \beta_c^-) \cos \beta \, d\Omega^- &= -(a_\lambda + \sigma_\lambda) \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi I_\lambda^- \delta(\beta - \beta_c^-) \, d\Omega^- \\ &\quad + \sigma_\lambda \left[b_{2,\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_\lambda^+ \delta(\beta' - \beta_c^+) \, d\Omega'^+ + f_{2,\lambda} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi I_\lambda^- \delta(\beta' - \beta_c^-) \, d\Omega'^- \right] \end{aligned} \right. \quad (\text{III.2.20})$$

On utilise alors les propriétés intégrales de la fonction de Dirac (qui rigoureusement ne sont valables que sur la totalité de l'angle solide $d\Omega$!) pour exprimer les intégrales, conduisant au système :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dI_{c,\lambda}^+}{dx} &= -\hat{a}_{c,\lambda}^+ I_{c,\lambda}^+ + \hat{\sigma}_{c,\lambda} [I_{c,\lambda}^- - I_{c,\lambda}^+] \\ \frac{dI_{c,\lambda}^-}{dx} &= -\hat{a}_{c,\lambda}^- I_{c,\lambda}^- - \hat{\sigma}_{c,\lambda} [I_{c,\lambda}^- - I_{c,\lambda}^+] \end{aligned} \right. \quad (\text{III.2.21})$$

dans lequel I_c^\pm indique que le rayonnement collimaté n'existe que suivant deux directions privilégiées β_c^\pm et où on a posé pour les définitions des coefficients hémisphériques :

$$\hat{a}_{c,\lambda}^\pm = \frac{a_\lambda}{\cos \beta_c^\pm} \quad ; \quad \hat{\sigma}_{c,\lambda} = \frac{b_{2,\lambda} \sigma_\lambda}{\cos \beta_c^\pm} \quad (\text{III.2.22})$$

Ce système peut alors être résolu avec les CL adéquates, comme dans le cas précédent, mais si on s'intéresse essentiellement à des applications pour lesquelles on n'a pas de rayonnement incident à l'arrière du milieu dans le sens négatif, excepté une possible réflexion, il est judicieux de simplifier le système (III.2.22) en considérant qu'il n'existe qu'une direction collimatée incidente β_c^+ , amenant à poser $\beta_c^- = \beta_c^+ + \pi$, et $\cos \beta_c^- = -\cos \beta_c^+$, ce qui conduit à redéfinir les coefficients hémisphériques simplement par :

$$\hat{a}_{c,\lambda} = \frac{a_\lambda}{\cos \beta_c^+} \quad ; \quad \hat{\sigma}_{c,\lambda} = \frac{b_{2,\lambda} \sigma_\lambda}{\cos \beta_c^+}$$

et donnant alors un système rigoureusement identique au cas diffus :

$$\begin{cases} \frac{dI_{c,\lambda}^+}{dx} = -\hat{a}_{c,\lambda} I_{c,\lambda}^+ + \hat{\sigma}_{c,\lambda} [I_{c,\lambda}^- - I_{c,\lambda}^+] \\ \frac{dI_{c,\lambda}^-}{dx} = \hat{a}_{c,\lambda} I_{c,\lambda}^- + \hat{\sigma}_{c,\lambda} [I_{c,\lambda}^- - I_{c,\lambda}^+] \end{cases} \quad (\text{III.2.23})$$

Remarquons que ce système, originellement obtenu par Hottel et Sarofim (1967), convient également parfaitement pour le cas d'un système irradié des deux côtés avec incidence normale car alors $\cos \beta_c^- = -\cos \beta_c^+ = -1$. Si l'on s'intéresse aux mêmes conditions aux limites que précédemment, avec un rayonnement collimaté incident de densité de flux $q_{0,\lambda}^+ = I_{0,\lambda}^+ \cos \beta_c$, faisant un angle β_c avec la normale, et aucun rayonnement en $x = L$, la résolution est identique et l'on obtient à partir des définitions :

$$\begin{aligned} q_{x,\lambda}^+ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_\lambda^+ \delta(\beta - \beta_c^+) \cos \beta d\Omega^+ = I_{c,\lambda}^+ \cos \beta_c^+ \quad ; \quad q_{x,\lambda}^- = \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi I_\lambda^- \delta(\beta - (\beta_c^+ + \pi)) \cos \beta d\Omega^- = -I_{c,\lambda}^- \cos \beta_c^+ \\ G_\lambda^+ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_\lambda^+ \delta(\beta - \beta_c^+) d\Omega^+ = I_{c,\lambda}^+ \quad ; \quad G_\lambda^- = \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^\pi I_\lambda^- \delta(\beta - (\beta_c^+ + \pi)) d\Omega^- = I_{c,\lambda}^- \end{aligned} \quad (\text{III.2.24})$$

les relations symétriques au cas diffus :

$$\begin{aligned} \frac{q_{x,\lambda}}{q_{0,\lambda}^+} &= \frac{q_{x,\lambda}^+ + q_{x,\lambda}^-}{q_{0,\lambda}^+} = \frac{(I_{c,\lambda}^+ - I_{c,\lambda}^-) \cos \beta_c}{I_{0,\lambda}^+ \cos \beta_c} = 2\alpha_\lambda \frac{(1 - \alpha_\lambda) \exp[\delta_{c,\lambda}(x - L)] + (1 + \alpha_\lambda) \exp[-\delta_{c,\lambda}(x - L)]}{(1 + \alpha_\lambda)^2 \exp[\delta_{c,\lambda}L] - (1 - \alpha_\lambda)^2 \exp[-\delta_{c,\lambda}L]} \\ \frac{G_\lambda}{q_{0,\lambda}^+} &= \frac{G_\lambda^+ + G_\lambda^-}{q_{0,\lambda}^+} = \frac{(I_{c,\lambda}^+ + I_{c,\lambda}^-)}{I_{0,\lambda}^+ \cos \beta_c} = 2 \sec \beta_c \frac{(1 + \alpha_\lambda) \exp[-\delta_{c,\lambda}(x - L)] - (1 - \alpha_\lambda) \exp[\delta_{c,\lambda}(x - L)]}{(1 + \alpha_\lambda)^2 \exp[\delta_{c,\lambda}L] - (1 - \alpha_\lambda)^2 \exp[-\delta_{c,\lambda}L]} \end{aligned} \quad (\text{III.2.25})$$

pour lesquelles on a posé :

$$\begin{aligned} \alpha_\lambda &= \sqrt{\frac{\hat{a}_{c,\lambda}}{(\hat{a}_{c,\lambda} + 2\hat{\sigma}_{c,\lambda})}} = \sqrt{\frac{Ea_\lambda}{(Ea_\lambda + 2b_{2,\lambda}Es_\lambda)}} \\ \delta_{c,\lambda} &= \sqrt{\hat{a}_{c,\lambda}(\hat{a}_{c,\lambda} + 2\hat{\sigma}_{c,\lambda})} = \frac{C_x}{\cos \beta_c} \sqrt{Ea_\lambda(Ea_\lambda + 2b_{2,\lambda}Es_\lambda)} = \frac{\alpha_\lambda C_x}{\cos \beta_c} (Ea_\lambda + 2b_{2,\lambda}Es_\lambda) \end{aligned} \quad (\text{III.2.26})$$

On vérifie bien comme annoncé que le module de diffusion linéaire α_λ est défini de la même façon, alors que le coefficient d'extinction $\delta_{c,\lambda}$ diffère d'un facteur $2 \cos \beta_c$, soit pour une incidence normale, d'un facteur 2. En conclusion, nous venons de montrer que pour un milieu irradié d'un seul côté avec incidence normale, on pouvait appliquer les relations obtenues pour l'incidence diffuse en divisant par 2 le coefficient d'extinction δ_λ et la valeur de l'irradiance G_λ . Les définitions de la transmission et de la réflexion s'exprimant en densité de flux, il est donc logique de pouvoir utiliser alors directement les relations (III.2.17) avec la modification susnommée du seul coefficient d'extinction.

Champ de Radiation Collimaté - Diffus

Rien de ce qui a été dit jusqu'à présent n'oblige à considérer une hypothèse symétrique sur les deux hémisphères, dans la mesure où l'on s'assure toujours de vérifier le bilan local d'énergie radiante (éq. III.1.4 et note III.2). Or si l'on remarque que les fonctions de phases de micro-organismes (chapitre 2) sont très pointues vers l'avant (hémisphère positif), et plutôt isotropes vers l'arrière (hémisphère négatif), il semble évident *a priori*, que dans le cas pratique fréquent d'un rayonnement incident quasi collimaté, une hypothèse hybride avec un hémisphère positif collimaté et un hémisphère négatif diffus, semble s'imposer (le cas opposé peut bien sûr également s'envisager, mais présente peu d'intérêt en vue de nos applications). Le travail, bien que fastidieux, n'est pas très compliqué et consiste à combiner les deux approches précédentes. Le système à résoudre se présentera alors sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dx} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_{\lambda}^{+} \delta(\beta - \beta_c^{+}) \cos \beta \, d\Omega^{+} = -(a_{\lambda} + \sigma_{\lambda}) \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_{\lambda}^{+} \delta(\beta - \beta_c^{+}) \, d\Omega^{+} \\ \quad + \sigma_{\lambda} \left[f_{2,\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_{\lambda}^{+} \delta(\beta' - \beta_c^{+}) \, d\Omega'^{+} + b_{2,\lambda} I_{\lambda}^{-} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} d\Omega'^{-} \right] \\ \\ \frac{dI_{\lambda}^{-}}{dx} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} \cos \beta \, d\Omega^{-} = -(a_{\lambda} + \sigma_{\lambda}) I_{\lambda}^{-} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} d\Omega^{-} \\ \quad + \sigma_{\lambda} \left[b_{2,\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_{\lambda}^{+} \delta(\beta' - \beta_c^{+}) \, d\Omega'^{+} + f_{2,\lambda} I_{\lambda}^{-} \int_0^{2\pi} \int_{\pi/2}^{\pi} d\Omega'^{-} \right] \end{array} \right. \quad (\text{III.2.27})$$

ce qui conduit au système intégré à résoudre (en gardant les mêmes notations) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dI_{c,\lambda}^{+}}{dx} = -(\hat{a}_{c,\lambda} + \hat{\sigma}_{c,\lambda}) I_{c,\lambda}^{+} + \hat{\sigma}_{c,\lambda} 2\pi I_{\lambda}^{-} \\ \frac{dI_{\lambda}^{-}}{dx} = (\hat{a}_{d,\lambda} + \hat{\sigma}_{d,\lambda}) I_{\lambda}^{-} - \hat{\sigma}_{d,\lambda} \frac{I_{c,\lambda}^{+}}{2\pi} \end{array} \right. \quad (\text{III.2.28})$$

En se limitant au cas pratique déjà traité avec un rayonnement incident collimaté et pas de rayonnement à l'arrière du milieu d'épaisseur L , on obtient après quelques manipulations les expressions cherchées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{q_{x,\lambda}}{q_{0,\lambda}^{+}} = \frac{I_{c,\lambda}^{+} \cos \beta_c - \pi I_{\lambda}^{-}}{I_{0,\lambda}^{+} \cos \beta_c} = \\ \exp\left(-\frac{\delta_{cd,\lambda} L}{2}\right) \frac{\left(1 - \frac{\alpha_{cd,\lambda}}{\cos \beta_c}\right) \exp\left[\frac{(\hat{\epsilon}_{d,\lambda} - \hat{\epsilon}_{c,\lambda})x - \delta_{cd,\lambda}(x-L)}{2}\right] + (a_{cd,\lambda} + \frac{\alpha_{cd,\lambda}}{\cos \beta_c}) \exp\left[\frac{(\hat{\epsilon}_{d,\lambda} - \hat{\epsilon}_{c,\lambda})x + \delta_{cd,\lambda}(x-L)}{2}\right]}{[1 + a_{cd,\lambda} \exp(-\delta_{cd,\lambda} L)]} \\ \\ \frac{G_{\lambda}}{q_{0,\lambda}^{+}} = \frac{I_{c,\lambda}^{+} + 2\pi I_{\lambda}^{-}}{I_{0,\lambda}^{+} \cos \beta_c} = \\ \exp\left(-\frac{\delta_{cd,\lambda} L}{2}\right) \frac{(1 + 2\alpha_{cd,\lambda}) \exp\left[\frac{(\hat{\epsilon}_{d,\lambda} - \hat{\epsilon}_{c,\lambda})x - \delta_{cd,\lambda}(x-L)}{2}\right] + (a_{cd,\lambda} - 2\alpha_{cd,\lambda}) \exp\left[\frac{(\hat{\epsilon}_{d,\lambda} - \hat{\epsilon}_{c,\lambda})x + \delta_{cd,\lambda}(x-L)}{2}\right]}{\cos \beta_c [1 + a_{cd,\lambda} \exp(-\delta_{cd,\lambda} L)]} \end{array} \right. \quad (\text{III.2.29})$$

Dans ces relations, nous avons posé cette fois-ci :

$$\begin{aligned}
 \alpha_{cd,\lambda} &= \frac{\bar{\sigma}_{d,\lambda}}{(\bar{\epsilon}_{c,\lambda} + \bar{\epsilon}_{d,\lambda}) + \delta_{cd,\lambda}} \\
 a_{cd,\lambda} &= \frac{\delta_{cd,\lambda} - (\bar{\epsilon}_{c,\lambda} + \bar{\epsilon}_{d,\lambda})}{(\bar{\epsilon}_{c,\lambda} + \bar{\epsilon}_{d,\lambda}) + \delta_{cd,\lambda}} \\
 \delta_{cd,\lambda} &= \sqrt{(\bar{\epsilon}_{c,\lambda} + \bar{\epsilon}_{d,\lambda})^2 - 4\bar{\sigma}_{d,\lambda}\bar{\sigma}_{c,\lambda}} \quad (\text{III.2.30}) \\
 \bar{\epsilon}_{c,\lambda} &= \bar{a}_{c,\lambda} + \bar{\sigma}_{c,\lambda} \\
 \bar{\epsilon}_{d,\lambda} &= \bar{a}_{d,\lambda} + \bar{\sigma}_{d,\lambda}
 \end{aligned}$$

Les expressions de la transmission et de la réflexion aux limites du milieu sont moins triviales et sont alors données par :

$$\begin{aligned}
 T_\lambda &= \frac{(1 + a_{cd,\lambda}) \exp\left[\frac{(\bar{\epsilon}_{d,\lambda} - \bar{\epsilon}_{c,\lambda} - \delta_{cd,\lambda})L}{2}\right]}{1 + a_{cd,\lambda} \exp(-\delta_{cd,\lambda}L)} \\
 R_\lambda &= \frac{\alpha_{cd,\lambda} [1 - \exp(-\delta_{cd,\lambda}L)]}{\cos \beta_c [1 + a_{cd,\lambda} \exp(-\delta_{cd,\lambda}L)]} \quad (\text{III.2.31})
 \end{aligned}$$

ce qui permettra de comparer avec des résultats expérimentaux obtenus en sphère d'intégration par exemple.

Généralisation à d'Autres Conditions aux Limites et à Une Modulation Angulaire des Intensités Spécifiques

Les cas pratiques que nous venons de développer ne sont que des exemples parmi d'autres qui montrent que la méthode à deux flux peut fournir des solutions analytiques approchées dans bon nombre d'applications. Chaque cas est fortement lié à la géométrie du problème et donc aux conditions aux limites ; en particulier il est courant d'avoir à intégrer le phénomène de réflexion aux interfaces que nous avons négligé jusqu'à présent. Cet aspect complique obligatoirement la résolution de l'ETR (quelle que soit la méthode utilisée) car il aboutit inévitablement à un problème à deux points de conditions aux limites. Cependant, la méthode à deux flux peut encore dans certains cas fournir des solutions analytiques. Nous avons en effet appliqué récemment la méthode à un photoréacteur rectangulaire illuminé d'un côté avec un échangeur de chaleur en face arrière en inox qui réfléchit notablement le rayonnement (Pottier *et al.*, 2005). Les systèmes (III.2.11 ou 22) peuvent alors être intégrés avec des CL prenant en compte la réflexion à l'arrière du milieu sous la forme :

$$x = L, \quad I_{(c),\lambda}^- = \rho_\lambda I_{(c),\lambda}^+$$

où ρ_λ est le coefficient de réflexion de la paroi (obligatoirement spéculaire si le rayonnement est considéré collimaté, et obligatoirement diffus si le rayonnement est considéré comme tel). On peut alors aisément généraliser les solutions (III.2.16 ou 25) sous la forme :

$$\begin{aligned}
 \frac{q_{x,\lambda}}{q_{0,\lambda}^+} &= 2\alpha_\lambda \frac{[(1 + \alpha_\lambda) \exp(\delta_\lambda L) - \rho_\lambda (1 - \alpha_\lambda) \exp(\delta_\lambda L)] \exp[-\delta_\lambda x] - [\rho_\lambda (1 + \alpha_\lambda) \exp(-\delta_\lambda L) - (1 - \alpha_\lambda) \exp(-\delta_\lambda L)] \exp[\delta_\lambda x]}{(1 + \alpha_\lambda)^2 \exp(\delta_\lambda L) - (1 - \alpha_\lambda)^2 \exp(-\delta_\lambda L) + \rho_\lambda (1 - \alpha_\lambda)^2 [\exp(-\delta_\lambda L) - \exp(\delta_\lambda L)]} \\
 \frac{G_\lambda}{q_{0,\lambda}^+} &= K \frac{[\rho_\lambda (1 + \alpha_\lambda) \exp(-\delta_\lambda L) - (1 - \alpha_\lambda) \exp(-\delta_\lambda L)] \exp[\delta_\lambda x] + [(1 + \alpha_\lambda) \exp(\delta_\lambda L) - \rho_\lambda (1 - \alpha_\lambda) \exp(\delta_\lambda L)] \exp[-\delta_\lambda x]}{(1 + \alpha_\lambda)^2 \exp(\delta_\lambda L) - (1 - \alpha_\lambda)^2 \exp(-\delta_\lambda L) + \rho_\lambda (1 - \alpha_\lambda)^2 [\exp(-\delta_\lambda L) - \exp(\delta_\lambda L)]} \quad (\text{III.2.32})
 \end{aligned}$$

dans lesquelles on prendra pour un rayonnement diffus $\delta_\lambda = 2C_x \sqrt{Ea_\lambda(Ea_\lambda + 2b_{2,\lambda}Es_\lambda)}$ et $K = 4$, et pour un rayonnement collimaté $\delta_\lambda = C_x \sec \beta_c \sqrt{Ea_\lambda(Ea_\lambda + 2b_{2,\lambda}Es_\lambda)}$ et $K = 2 \sec \beta_c$. Dans ces conditions, la transmission, si elle est mesurable s'exprime par :

$$T_\lambda = \frac{q_{L,\lambda}^+}{q_{0,\lambda}^+} = \frac{4\alpha_\lambda(1-\rho_\lambda)}{(1+\alpha_\lambda)^2 \exp(\delta_\lambda L) - (1-\alpha_\lambda)^2 \exp(-\delta_\lambda L) + \rho_\lambda(1-\alpha_\lambda^2) [\exp(-\delta_\lambda L) - \exp(\delta_\lambda L)]} \quad (\text{III.2.33})$$

De façon encore plus pertinente que l'introduction de conditions aux limites plus réalistes pour décrire le phénomène de transfert de rayonnement, il est possible de gagner en précision dans la description du champ de radiation lui-même. En effet, nous avons déjà insisté sur le fait que le passage d'une hypothèse diffuse à une hypothèse collimatée correspondait méthodologiquement au remplacement d'une indépendance angulaire totale des intensités spécifiques par une loi (certes triviale) de variation angulaire permettant ensuite d'intégrer réellement sur chaque hémisphère positif et négatif. Il est donc possible d'envisager une description intermédiaire du champ de radiation entre les deux extrêmes que sont le champ diffus et le champ collimaté. On peut par exemple penser, en accord avec la méthode des moments qui n'a malgré tout pas la même finalité, à une modulation par des puissances $n^{\text{ième}}$ de $\cos \beta$ en posant en lieu et place de l'éq. (III.2.19) :

$$I_\lambda(\beta) = I_\lambda |\cos^n \beta| \quad (\text{III.2.34})$$

Cette relation introduit une souplesse dans la description du champ de radiation, permettant ainsi de s'adapter au mieux à la distribution des champs incidents et/ou à la fonction de phase du milieu matériel. En effet, il est bien évident que le cas $n = 0$ correspond à l'hypothèse diffuse et que le cas $n = \infty$ correspond à l'hypothèse collimatée normale $I_\lambda^+(\beta) = I_\lambda^+ \delta(\beta - 0)$, $I_\lambda^-(\beta) = I_\lambda^- \delta(\beta - \pi)$; tous les cas intermédiaires pouvant être décrits si l'on choisit d'autres valeurs du degré de collimation n .

La partition du champ en coordonnées cartésiennes telle que présentée par les équations (III.2.10) devient alors, par exemple pour l'hémisphère positif :

$$\frac{dI_\lambda^+}{dx} \int_0^{\pi/2} \cos^{n+1} \beta \sin \beta d\beta = -(a_\lambda + \sigma_\lambda) I_\lambda^+ \int_0^{\pi/2} \cos^n \beta \sin \beta d\beta + \sigma_\lambda \left[f_{2,\lambda} I_\lambda^+ \int_0^{\pi/2} \cos^n \beta' \sin \beta' d\beta' + b_{2,\lambda} I_\lambda^- \int_{\pi/2}^\pi \cos^n \beta' \sin \beta' d\beta' \right]$$

En utilisant les valeurs des intégrales :

$$\begin{aligned} \int_0^{\pi/2} \cos^n \beta \sin \beta d\beta &= \frac{1}{n+1} \\ \int_0^{\pi/2} \cos^{n+1} \beta \sin \beta d\beta &= \frac{1}{n+2} \\ \int_{\pi/2}^\pi \cos^n \beta \sin \beta d\beta &= \frac{(-1)^n}{n+1} \end{aligned}$$

et avec les équations symétriques pour l'hémisphère négatif, en résolvant de la même façon que pour un champ diffus ou collimaté, on obtient une généralisation des équations de transfert sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{q_{x,\lambda}}{q_{0,\lambda}^+} &= 2\alpha_\lambda \frac{(1-\alpha_\lambda) \exp[\delta_\lambda(x-L)] + (1+\alpha_\lambda) \exp[-\delta_\lambda(x-L)]}{(1+\alpha_\lambda)^2 \exp[\delta_\lambda L] - (1-\alpha_\lambda)^2 \exp[-\delta_\lambda L]} \\ \frac{G_\lambda}{q_{0,\lambda}^+} &= 2 \left(\frac{n+2}{n+1} \right) \frac{(1+\alpha_\lambda) \exp[-\delta_\lambda(x-L)] - (1-\alpha_\lambda) \exp[\delta_\lambda(x-L)]}{(1+\alpha_\lambda)^2 \exp[\delta_\lambda L] - (1-\alpha_\lambda)^2 \exp[-\delta_\lambda L]} \end{aligned} \quad (\text{III.2.16}) \text{ ou } (\text{III.2.25})$$

avec :

$$\begin{aligned} \alpha_\lambda &= \sqrt{\frac{Ea_\lambda}{(Ea_\lambda + 2b_{2,\lambda}Es_\lambda)}} \\ \delta_\lambda &= \frac{n+2}{n+1} C_x \sqrt{Ea_\lambda(Ea_\lambda + 2b_{2,\lambda}Es_\lambda)} \end{aligned} \quad (\text{III.2.15}) \text{ ou } (\text{III.2.26})$$

Ces relations sont bien conformes au cas diffus (éqs. III.2.16) en faisant $n = 0$, et au cas collimaté avec incidence normale (éqs. III.2.25) avec $n = \infty$. Si l'on est capable de préciser pour chaque cas pratique la meilleure valeur du degré de collimation n (voir paragraphe 4.1.2 de ce chapitre), elles permettent une description plus fine du champ de radiation par une approche qui reste bien souvent analytique. Remarquons pour terminer que d'autres lois de modulation tractables mathématiquement, comme par exemple une modulation elliptique, peuvent aussi être envisagées.

Conclusions Partielles sur les Conditions d'Application de la Méthode

On aura compris à travers les discussions précédentes que l'hypothèse faite pour la distribution angulaire des intensités spécifiques sur chaque hémisphère conditionne essentiellement la qualité de la description que l'on peut attendre de la méthode à deux flux. La faiblesse de la méthode réside ainsi dans le fait qu'il n'est structurellement pas possible de dissocier le champ de radiation incident (ou réfléchi) du champ de radiation interne au milieu matériel considéré. L'hypothèse est obligatoirement la même pour les deux (y compris pour un simple problème de réflexion), et il apparaît donc évident que la méthode sera plus performante lorsqu'il y a accord raisonnable entre le champ incident et le champ interne, fixé par la fonction de phase.

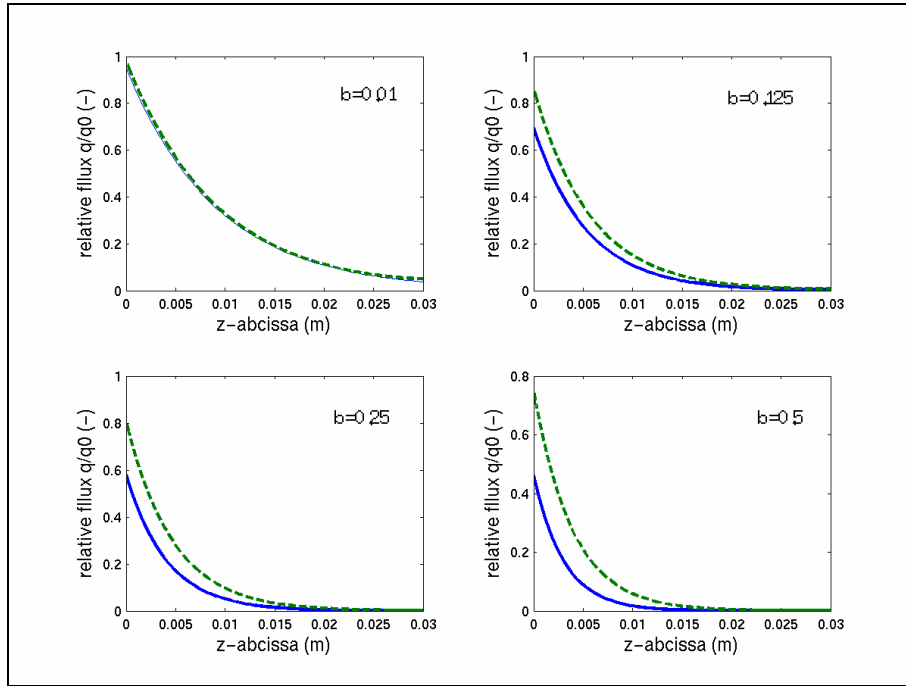


Figure III.3 : Comparaison entre les profils de densité de flux relative $q_{x,\lambda} / q_{0,\lambda}^+$ en fonction de la fraction rétro diffusée b_2 prise comme paramètre, obtenus avec les modèles à deux flux collimaté (trait continu) et collimaté – diffus (trait pointillé). Les paramètres choisis pour ces tracés sont une épaisseur $L = 3$ cm et des coefficients spectraux d'absorption et de diffusion respectivement égaux à $a_\lambda = 100 \text{ m}^{-1}$ et $\sigma_\lambda = 1000 \text{ m}^{-1}$ avec une incidence normale.

En conséquence, et compte tenu des fonctions de phase observées et largement discutées au chapitre précédent pour des micro-organismes, on peut attendre des résultats corrects lorsque le champ incident est quasi collimaté (en accord avec la fonction de phase), que l'on utilise alors l'hypothèse collimatée ou collimatée – diffuse. L'adéquation devrait être d'autant meilleure que la fonction de phase est pointée vers l'avant, c'est-à-dire pour des micro-organismes sphériques (et d'autant plus mauvaise dans le cas inverse). Nous verrons malgré tout plus loin, que même dans ces conditions la pertinence de la méthode à deux flux reste limitée à d'assez faibles épaisseurs optiques, de l'ordre de $\tau_\lambda = 20$ (Pottier *et al.*, 2005), ce qui n'est déjà pas si mal !

D'autre part, pour ces applications, la figure III.3 met en évidence les possibles différences qui peuvent apparaître entre l'hypothèse d'un rayonnement collimaté et d'un rayonnement collimaté – diffus. On note clairement que pour de faibles valeurs de la fraction rétro diffusée b_2 , les deux hypothèses conduisent au même résultat. Il faut atteindre une valeur $b_2 = 0,1$ au moins pour commencer à voir une différence significative sur le profil des densités de flux. Or, comme nous l'avons déjà mentionné, la plupart des micro-organismes présentent des fractions rétro diffusées inférieures à 0,05 pour lesquelles il est impossible de distinguer une différence entre les deux solutions proposées. Ainsi, l'hypothèse collimatée – diffuse ne sera généralement pas d'un grand intérêt dans le cadre d'applications en photobioréacteurs, mais garde tout son sens pour des particules présentant des fractions rétro diffusées plus élevées.

2.2.1.2- La méthode à Six Flux

Sur la base d'une critique liée à la trop grande simplification du champ de radiation en deux flux, mais en gardant toujours l'idée d'obtenir des solutions analytiques à la forme monodimensionnelle de l'ETR, la méthode à six flux a été originellement proposée par Chu et Churchill (1955). Ces auteurs proposent une extension du principe, de façon à avoir une meilleure description de la fonction de phase et du champ de radiation, en divisant l'espace en six flux au lieu de deux, les quatre fractions latérales étant malgré tout égales en raison de l'indépendance azimutale de la fonction de phase dont nous avons déjà discuté (voir figure III.4).

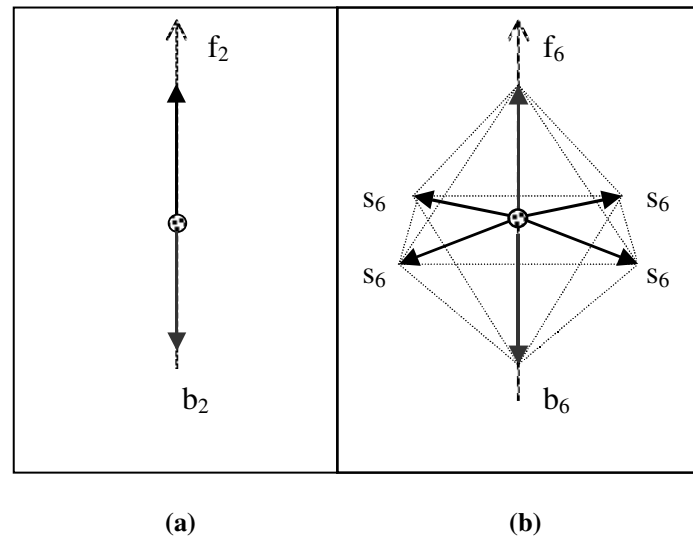


Figure III.4 : Représentation schématique du modèle à deux flux (a) et du modèle à six flux (b).

On pourra donc décrire le champ de radiation à partir de la fraction ante diffusée f_6 , de la fraction rétro diffusée b_6 , et de quatre fractions latérales identiques s_6 . Si cette approche peut *a priori* paraître séduisante et plus détaillée que l'approche à deux flux, elle pose cependant un problème quant à la définition des fractions f_6 , b_6 , s_6 . En effet, s'il était possible de définir rigoureusement les fractions b_2 et f_2 sur la base de fondements mathématiques de l'ETR sur lesquels nous avons beaucoup discuté (confère note III.2), il n'est plus possible de scinder l'ETR en six équations différentielles sans faire un choix plus ou moins arbitraire sur la définition des trois fractions. On est en réalité déjà entré dans un schéma de résolution numérique (nous verrons un peu plus loin que cette approche a inspiré une méthode numérique réputée), et comme le font remarquer les auteurs eux-mêmes, en dehors des critères de conservation de l'énergie et de la dégénérescence sur le cas isotrope, il est possible de définir ou d'identifier les fractions de nombreuses façons différentes. En l'absence de critères particuliers, Chu et Churchill (1955) proposent une définition basée sur la représentation vectorielle du moment des photons diffusés soit :

$$\begin{aligned}
 f_{6,\lambda} &= 2\pi \int_0^{\pi/2} p_\lambda(\beta, \beta') \cos^2 \beta \sin \beta \, d\beta \\
 b_{6,\lambda} &= 2\pi \int_{\pi/2}^\pi p_\lambda(\beta, \beta') \cos^2 \beta \sin \beta \, d\beta \\
 s_{6,\lambda} &= (1 - f_{6,\lambda} - b_{6,\lambda})/4
 \end{aligned} \quad (\text{III.2.35})$$

Cette définition est certainement une des moins mauvaises (dans le cas d'un rayonnement isotrope, elle donne $f_6 = b_6 = s_6 = 1/6$), mais laisse déjà entrevoir une possible sous estimation des fractions avant – arrière avec, en raison du principe de conservation de l'énergie, une surestimation associée des fractions latérales. Il est néanmoins possible, à partir d'une approche similaire à la méthode à deux flux, d'obtenir un système de six équations en densités de flux en accord avec les définitions précédentes. On notera cependant qu'une telle approche intégrale n'a de sens que si l'on travaille avec les projections du vecteur densité de flux \bar{q}_λ , et que contrairement à la méthode à deux flux, il n'est plus possible de disposer de relations simples entre irradiance G_λ et intensités spécifiques I_λ . En s'en tenant dans un premier temps à l'écriture en densité de flux, on obtient en traitant le cas d'une hypothèse collimatée pour le champ de radiation (le rayonnement incident faisant un angle β_c par rapport à la normale) :

$$\begin{cases}
 \frac{dq_{x,\lambda}^+}{dx} = -C_1 \sec \beta_c \, q_{x,\lambda}^+ + C_2 \sec \beta_c \, q_{x,\lambda}^- + C_3 \sec \beta_c \, (q_{z,\lambda}^+ + q_{z,\lambda}^-) \\
 -\frac{dq_{x,\lambda}^-}{dx} = -C_1 \sec \beta_c \, q_{x,\lambda}^- + C_2 \sec \beta_c \, q_{x,\lambda}^+ + C_3 \sec \beta_c \, (q_{z,\lambda}^+ + q_{z,\lambda}^-) \\
 \frac{dq_{z,\lambda}^+}{dx} = -C_1 \csc \beta_c \, q_{z,\lambda}^+ + C_2 \csc \beta_c \, q_{z,\lambda}^- + C_3 \csc \beta_c \, (q_{x,\lambda}^+ + q_{x,\lambda}^-) \\
 -\frac{dq_{z,\lambda}^-}{dx} = -C_1 \csc \beta_c \, q_{z,\lambda}^- + C_2 \csc \beta_c \, q_{z,\lambda}^+ + C_3 \csc \beta_c \, (q_{x,\lambda}^+ + q_{x,\lambda}^-) \\
 q_{y,\lambda}^+ = q_{y,\lambda}^- = \left(\frac{\varpi_\lambda s_{6,\lambda}}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda}} \right) (q_{x,\lambda}^+ + q_{x,\lambda}^- + q_{z,\lambda}^+ + q_{z,\lambda}^-) \\
 C_1 = \left(1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \frac{2\varpi_\lambda^2 s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda}} \right) (a_\lambda + \sigma_\lambda) \\
 \text{avec: } C_2 = \left(\varpi_\lambda b_{6,\lambda} + \frac{2\varpi_\lambda^2 s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda}} \right) (a_\lambda + \sigma_\lambda) \\
 C_3 = \left(\varpi_\lambda s_{6,\lambda} + \frac{2\varpi_\lambda^2 s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda}} \right) (a_\lambda + \sigma_\lambda)
 \end{cases} \quad (\text{III.2.36})$$

$$\begin{aligned}
 & \text{avec: } C_2 = \left(\varpi_\lambda b_{6,\lambda} + \frac{2\varpi_\lambda^2 s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda}} \right) (a_\lambda + \sigma_\lambda) \\
 & C_3 = \left(\varpi_\lambda s_{6,\lambda} + \frac{2\varpi_\lambda^2 s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda}} \right) (a_\lambda + \sigma_\lambda)
 \end{aligned} \quad (\text{III.2.37})$$

La résolution de ce système avec les conditions aux limites sans réflexion, du type de celles déjà utilisées au paragraphe précédent est bien analytique pour la densité de flux, mais malgré tout extrêmement fastidieuse et tient sur plusieurs pages. Le lecteur intéressé pourra consulter l'article d'origine (Chu et Churchill, 1955) ; nous nous limiterons ici à des fins de comparaison à traiter le cas d'un rayonnement incident normal ($\beta_c = 0$). Dans ce cas, le système (III.2.36-37) se simplifie pour donner :

$$\begin{aligned}
 \frac{dq_{x,\lambda}^+}{(a_\lambda + \sigma_\lambda) dx} &= - \left[1 - \varpi_\lambda \left(f_{6,\lambda} - \frac{4\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} \right) \right] q_{x,\lambda}^+ + \varpi_\lambda \left(b_{6,\lambda} + \frac{4\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} \right) q_{x,\lambda}^- \\
 \frac{dq_{x,\lambda}^-}{(a_\lambda + \sigma_\lambda) dx} &= - \left[1 - \varpi_\lambda \left(f_{6,\lambda} - \frac{4\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} \right) \right] q_{x,\lambda}^- - \varpi_\lambda \left(b_{6,\lambda} - \frac{4\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} \right) q_{x,\lambda}^+ \\
 q_{z,\lambda}^+ &= q_{z,\lambda}^- = q_{y,\lambda}^+ = q_{y,\lambda}^- = \frac{\varpi_\lambda s_{6,\lambda}}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} (q_{x,\lambda}^+ + q_{x,\lambda}^-)
 \end{aligned} \quad (\text{III.2.38})$$

dont la solution est exactement la même que celle obtenue pour le rayonnement collimaté par la méthode à deux flux (éq. III.2.25), mais en posant pour le module de diffusion linéaire et le coefficient d'extinction :

$$\alpha_\lambda = \sqrt{\frac{a_\lambda + \sigma_\lambda \left[\frac{4\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} + 1 - f_{6,\lambda} - b_{6,\lambda} \right]}{a_\lambda + \sigma_\lambda \left[\frac{8\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} + 1 - f_{6,\lambda} + b_{6,\lambda} \right]}} \quad (\text{III.2.39})$$

$$\delta_{c,\lambda} = \alpha_\lambda \left(a_\lambda + \sigma_\lambda \left[\frac{8\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} + 1 - f_{6,\lambda} + b_{6,\lambda} \right] \right)$$

Rigoureusement, l'irradiance G_λ est obtenue à partir d'une expansion des intensités spécifiques en série de polynômes de Legendre qu'il est nécessaire de tronquer après un nombre fini de termes (Chu et Churchill, 1955). On peut donc considérer que cette méthode a inspiré le développement de la méthode numérique P_N (voir infra) et ainsi prétendre au titre d'ancêtre de la méthode P_1 . Néanmoins, dans le cas où le milieu n'est pas émissif, on peut facilement éviter cette étape laborieuse en utilisant la forme simplifiée du bilan local d'énergie radiante (éq. III.1.4) qui s'applique :

$$\text{div } \vec{q}_\lambda = \frac{\partial q_{x,\lambda}}{\partial x} = -\mathcal{A}_\lambda = -a_\lambda G_\lambda$$

et permet donc d'obtenir facilement l'irradiance à partir de la dérivée de la densité de flux ! Il est bien évident alors que si l'on prend les fractions latérales égales à zéro, on doit vérifier $f_6 + b_6 = 1$, et les définitions précédentes dégénèrent sur les éqs. (III.2.26) de la méthode à deux flux.

Bien évidemment, la même approche peut être menée pour toutes les hypothèses de rayonnement que nous avons envisagé pour la méthode à deux flux ; notamment, il est possible de traiter le cas d'un rayonnement dissymétrique collimaté - diffus, avec incidence normale. On obtient alors à partir du système initial algébro-différentiel du type de (III.2.38) :

$$\frac{q_{x,\lambda}}{q_{0,\lambda}^+} = \exp\left(\varepsilon_{cd,\lambda} \frac{x}{2}\right) \frac{\gamma_{cd,\lambda} \sinh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{(L-x)}{2}\right] + \delta_{cd,\lambda} \cosh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{(L-x)}{2}\right]}{3\varepsilon_{cd,\lambda} \sinh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{L}{2}\right] + \delta_{cd,\lambda} \cosh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{L}{2}\right]}$$

$$\frac{G_\lambda}{q_{0,\lambda}^+} = \frac{1}{2a_\lambda} \exp\left(\varepsilon_{cd,\lambda} \frac{x}{2}\right) \frac{(\delta_{cd,\lambda}^2 - \varepsilon_{cd,\lambda} \gamma_{cd,\lambda}) \sinh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{(L-x)}{2}\right] + \delta_{cd,\lambda} (\gamma_{cd,\lambda} - \varepsilon_{cd,\lambda}) \cosh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{(L-x)}{2}\right]}{3\varepsilon_{cd,\lambda} \sinh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{L}{2}\right] + \delta_{cd,\lambda} \cosh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{L}{2}\right]}$$

(III.2.40)

avec :

$$\varepsilon_{cd,\lambda} = a_\lambda + s_\lambda \left(1 + \frac{4\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} - f_{6,\lambda} \right)$$

$$\delta_{cd,\lambda} = \sqrt{9 \left(a_\lambda + s_\lambda \left(1 + \frac{4\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} - f_{6,\lambda} \right) \right)^2 - 8s_\lambda^2 \left(b_{6,\lambda} + \frac{4\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} \right)^2}$$

$$\gamma_{cd,\lambda} = 3a_\lambda + b_{6,\lambda} s_\lambda + s_\lambda \left(3 + \frac{4\varpi_\lambda s_{6,\lambda}^2}{1 - \varpi_\lambda f_{6,\lambda} - \varpi_\lambda b_{6,\lambda} - 2\varpi_\lambda s_{6,\lambda}} - 3(f_{6,\lambda} + b_{6,\lambda}) \right)$$

(III.2.41)

d'où il est facile de déduire les expressions de la transmission et de la réflexion :

$$\begin{aligned}
 T_\lambda &= \frac{\delta_{cd,\lambda} \exp(\epsilon_{cd,\lambda} \frac{L}{2})}{\gamma_{cd,\lambda} \sinh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{L}{2}\right] + \delta_{cd,\lambda} \cosh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{L}{2}\right]} \\
 R_\lambda &= \frac{(3\epsilon_{cd,\lambda} - \gamma_{cd,\lambda}) \exp(\epsilon_{cd,\lambda} \frac{L}{2})}{\gamma_{cd,\lambda} \sinh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{L}{2}\right] + \delta_{cd,\lambda} \cosh\left[\delta_{cd,\lambda} \frac{L}{2}\right]}
 \end{aligned} \quad (III.2.42)$$

Bien évidemment, les remarques précédentes sur le moindre effet de l'hypothèse d'un rayonnement collimaté – diffus pour le cas des photobioréacteurs restent valables, et ces solutions présentent surtout un intérêt pour des particules de plus faible paramètre de taille ou d'indice de réfraction relatif plus élevé.

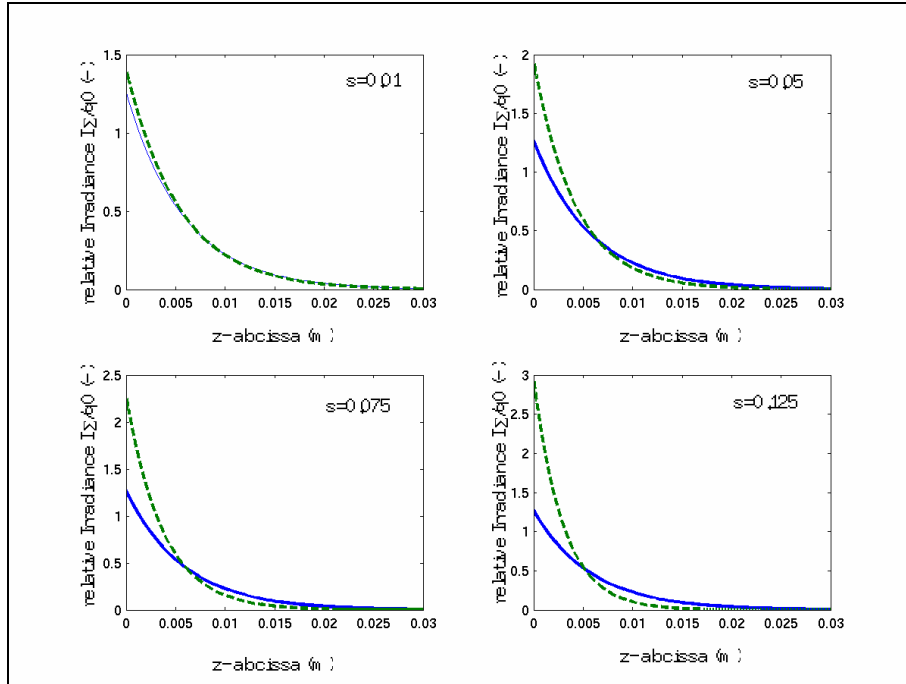


Figure III.5 : Comparaison des profils d'irradiance relative en fonction de la fraction latérale s_6 prise comme paramètre, obtenus avec les modèles à deux flux collimaté (trait continu, $s_6 = 0$) et à six flux collimaté (trait pointillé). Les paramètres choisis pour ces tracés sont une épaisseur $L = 3$ cm et des coefficients spectraux d'absorption et de diffusion respectivement égaux à $a_\lambda = 100 \text{ m}^{-1}$ et $\sigma_\lambda = 1000 \text{ m}^{-1}$ avec une incidence normale.

L'effet de la prise en compte de six flux (dont quatre flux latéraux caractérisés par la fraction s_6) au lieu de deux est bien illustré sur la figure III.5 où l'on a fait varier la fraction latérale s_6 en paramètre de façon à comparer les profils d'irradiance obtenus par rapport à un modèle dégénéré à deux flux pour lequel $s_6 = 0$ et $b_6 = b_2$. On vérifie alors aisément qu'au dessus d'une valeur seuil d'environ $s_6 = 0,01$, l'augmentation de la fraction latérale dans la prise en compte de la fonction de phase introduit un effet très important sur les profils d'irradiance, lié à une augmentation de la part de la diffusion latérale. Cette représentation *a priori* plus réaliste du phénomène de diffusion peut sembler séduisante ; malheureusement, comme nous l'avons systématiquement remarqué sur l'ensemble de nos résultats expérimentaux, cette méthode surestime sensiblement l'effet de la diffusion pour des micro-organismes et, dans le cadre de ces applications, s'avère toujours moins performante que la méthode à deux flux. Cette constatation qui peut s'avérer surprenante est probablement liée au fait déjà mentionné que la définition des fractions ante et rétro diffusées est plus ou moins empirique ; le choix néanmoins judicieux proposé par Chu et Churchill (1955) que nous avons repris semblant encore une fois mieux adapté à des fonctions de phase plus isotropes. La méthode à six flux ne fera donc pas l'objet de discussions complémentaires dans la suite de ce travail.

2.2.2- Coordonnées Cylindriques

Compte tenu des conclusions que nous avons tiré précédemment sur les méthodes simplifiées analytiques de résolution de l'ETR monodimensionnelle en coordonnées cartésiennes, nous nous limiterons ici à présenter et discuter la méthode à deux flux. Cette méthode, ou plus généralement la recherche de solutions analytiques approchées en coordonnées cylindriques a fait l'objet, à notre connaissance, de très peu de travaux. Nous avons nous même proposé une solution il y a quelques années (Cornet *et al.*, 1995) en tentant de généraliser la méthode utilisée en coordonnées cartésiennes, mais notre approche s'est avérée erronée, même si la solution obtenue constitue une très bonne approximation pour des épaisseurs optiques élevées, correspondant à une situation de limitation physique par le transfert de rayonnement. Notre erreur était liée au fait, comme nous l'avons mentionné et discuté plus haut (voir note III.2) que la méthode classique utilisée en coordonnées cartésiennes n'est pas généralisable telle que en coordonnées curvilignes puisque l'intégration de l'ETR pour conduire au bilan d'énergie locale (eq. III.1.4) nécessite rigoureusement une surface fermée. Le système sur lequel nous avons travaillé était donc structurellement faux, si bien que les conditions aux limites utilisées au centre du cylindre ($r = 0$) ne conduisaient pas à une situation physiquement raisonnable (augmentation de l'irradiance à l'infini). Malheureusement, à l'époque, cette approche était étayée par des résultats expérimentaux (Cornet *et al.*, 1995) qui bien que corrects, ont souffert d'une confusion sur la mesure réelle des capteurs, notamment entre irradiance et débit de fluence (voir infra et appendice III.1). Cette erreur de méthode a d'ailleurs été reprise indépendamment par Raupp *et al.* (1997) qui proposent une méthode à deux flux en coordonnées cylindriques basée sur un système d'équations établi par un bilan d'énergie sur un élément de volume (généralisation en cylindrique de la méthode historique de Schuster) structurellement faux pour les mêmes raisons.

Une approche rigoureuse pour la recherche de solutions simplifiées de l'ETR en coordonnées cylindriques a été proposée, dans la lignée des travaux de Chandrasekhar (1960), par Heaslet et Warming (1966). Ces auteurs ont en réalité étendu la méthode de Milne-Eddington (ou méthode P_1) aux coordonnées cylindriques pour obtenir, dans le cas de propriétés radiatives constantes, des solutions analytiques. Kesten (1968) a également travaillé sur ce problème à partir d'une méthode intégrale d'approximation de solution sans arriver toutefois à produire des solutions analytiques simples. Ces travaux étaient de toute façon limités à une fonction de phase isotrope, ce qui nous avait d'ailleurs incité à abandonner la méthode P_1 dès les paragraphes d'introduction de ce chapitre.

A ce jour, une transposition rigoureuse de la méthode à deux flux en coordonnées cylindriques telle que nous allons la présenter n'a, à notre connaissance, pas été publiée. Cette constatation peut paraître surprenante puisque des problèmes numériques beaucoup plus complexes en deux ou trois dimensions font l'objet d'un nombre de travaux croissants depuis les années 80 ; peut-être la recherche de solutions analytiques approchées, mais utiles à l'ingénieur, est-elle devenue à notre époque un problème sans intérêt, ou indigne d'être publié ? Quoiqu'il en soit, et ne souscrivant pas à ce phénomène de mode, nous pouvons envisager de généraliser ici la méthode à deux flux en coordonnées cylindriques par une approche dont les grandes lignes ont été données dans la note III.2. Si l'on admet le changement de base proposé sur la figure III.2 pour exprimer l'opérateur monodimensionnel $(\vec{\Omega} \cdot \vec{u}) = \cos \beta$ de la même façon dans les trois systèmes de coordonnées, on pourra alors (et c'est l'intérêt !) utiliser les équations (III.2.4-5) en posant simplement cette fois $u = r$ comme ETR de départ. Dans ces conditions, les définitions des densités de flux radiales et des irradiances sont données par les équations (III.2.12) en fonction du rayon :

$$\begin{aligned} q_{r,\lambda}^+ &= 2\pi \int_0^{\pi/2} I_{\lambda}^+ \cos \beta \sin \beta d\beta & q_{r,\lambda}^- &= 2\pi \int_{\pi/2}^{\pi} I_{\lambda}^- \cos \beta \sin \beta d\beta \\ G_{\lambda}^+ &= 2\pi \int_0^{\pi/2} I_{\lambda}^+ \sin \beta d\beta & G_{\lambda}^- &= 2\pi \int_{\pi/2}^{\pi} I_{\lambda}^- \sin \beta d\beta \end{aligned} \quad (III.2.43)$$

les intégrales devant être effectuées à partir d'une hypothèse sur la dépendance (ou l'indépendance) angulaire des intensités spécifiques.

Compte tenu du manque d'intérêt dont nous avons déjà discuté pour des hypothèses dissymétriques sur le champ de rayonnement en vue de nos applications, nous envisagerons successivement seulement les cas d'un rayonnement diffus puis collimaté (par analogie avec les coordonnées cartésiennes).

2.2.2.1- Cas d'un Rayonnement Diffus

Dans le cas d'un champ de rayonnement diffus, et dans la mesure où l'on démarre du même système de deux équations (III.2.4-5), la démarche est rigoureusement identique au cas rectangulaire et conduit rapidement par intégration au système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dI_{\lambda}^{+}}{dr} = -\hat{a}_{d,\lambda} I_{\lambda}^{+} - \hat{\sigma}_{d,\lambda} [I_{\lambda}^{+} - I_{\lambda}^{-}] \\ \frac{dI_{\lambda}^{-}}{dr} = \hat{a}_{d,\lambda} I_{\lambda}^{-} - \hat{\sigma}_{d,\lambda} [I_{\lambda}^{+} - I_{\lambda}^{-}] \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad \hat{a}_{d,\lambda} = 2a_{\lambda} \quad \text{et} \quad \hat{\sigma}_{d,\lambda} = 2b_{2,\lambda}\sigma_{\lambda} \quad (\text{III.2.44})$$

Pour obtenir l'équation caractéristique du système, on somme d'abord ces deux équations, ce qui donne directement une première relation :

$$[I_{\lambda}^{+} - I_{\lambda}^{-}] = \frac{-d[I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-}]}{d[(\hat{a}_{d,\lambda} + 2\hat{\sigma}_{d,\lambda})r]} \quad (\text{III.2.45})$$

Cependant, cette fois-ci, contrairement au cas des coordonnées cartésiennes, le bilan d'énergie de la phase photonique (équ. III.1.4) n'est plus une relation colinéaire pouvant être obtenue (à un facteur π près) par différence des deux équations du système (III.2.44) en faisant ainsi apparaître la divergence monodimensionnelle de la densité de flux. On va donc utiliser comme deuxième relation la forme monodimensionnelle en coordonnées cylindriques et en régime permanent du bilan local d'énergie rayonnante (III.1.4) de façon à être sûr que le résultat final sera bien en accord. Avec notre hypothèse de champ diffus et en simplifiant par π , ce bilan s'écrit :

$$\frac{1}{\pi} \operatorname{div} \bar{q}_{\lambda} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r(I_{\lambda}^{+} - I_{\lambda}^{-})] = \frac{d}{dr} (I_{\lambda}^{+} - I_{\lambda}^{-}) + \frac{(I_{\lambda}^{+} - I_{\lambda}^{-})}{r} = -\hat{a}_{d,\lambda} (I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-}) = -\frac{a_{\lambda}}{\pi} G_{\lambda} \quad (\text{III.2.46})$$

En reportant alors l'expression précédente de $(I_{\lambda}^{+} - I_{\lambda}^{-})$ dans ce bilan, on arrive enfin à l'équation caractéristique du système :

$$r^2 \frac{d^2 [I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-}]}{dr^2} + r \frac{d[I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-}]}{dr} - \hat{a}_{d,\lambda} (\hat{a}_{d,\lambda} + 2\hat{\sigma}_{d,\lambda}) r^2 (I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-}) = 0 \quad (\text{III.2.47})$$

qui est une équation de Bessel modifiée d'ordre zéro dont la solution générale est de la forme :

$$(I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-}) = \frac{G_{\lambda}}{2\pi} = A I_0(\delta_{d,\lambda} r) + B K_0(\delta_{d,\lambda} r) \quad \text{avec} \quad \delta_{d,\lambda} = 2\sqrt{a_{\lambda}(a_{\lambda} + 2b_{2,\lambda}\sigma_{\lambda})} \quad (\text{III.2.48})$$

où $I_0(x)$ et $K_0(x)$ sont respectivement les fonctions de Bessel modifiées d'ordre zéro de première et de seconde espèce, et A et B deux constantes d'intégration à déterminer au cas par cas, en fonction des conditions aux limites imposées au système.

De ce point de vue, le premier cas que nous étudierons, le plus simple, est un cylindre plein radialement illuminé avec une densité de flux diffuse $q_{R,\lambda}^{-} = \pi I_{R,\lambda}^{-}$. Dans ce cas, le problème physique impose, en coordonnées cylindriques, que la densité de flux soit nulle au centre, ce qui conduit aux conditions aux limites suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} r = 0, \quad q_{\lambda} = \pi(I_{\lambda}^{+} - I_{\lambda}^{-}) = 0 \\ r = R, \quad I_{\lambda}^{-} = I_{R,\lambda}^{-} = \frac{q_{R,\lambda}^{-}}{\pi} \end{array} \right. \quad (\text{III.2.49})$$

L'équation (III.2.45) donne une base pour traduire la première condition sous forme compatible avec la solution générale, et l'on obtient :

$$r = 0, \quad \frac{d(I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-})}{dr} = \delta_{d,\lambda} A I_1(0) - \delta_{d,\lambda} B K_1(0) = 0$$

ce qui oblige à prendre $B = 0$ car $K_1(0)$ tend vers l'infini.

La suite est triviale car à partir de la relation (III.2.45), on peut, de la même façon qu'en coordonnées cartésiennes, séparer les intensités spécifiques sous la forme :

$$\begin{aligned} 2I_{\lambda}^{+} &= A [I_0(\delta_{d,\lambda} r) - \alpha_{\lambda} I_1(\delta_{d,\lambda} r)] \\ 2I_{\lambda}^{-} &= A [I_0(\delta_{d,\lambda} r) + \alpha_{\lambda} I_1(\delta_{d,\lambda} r)] \end{aligned} \quad (\text{III.2.50})$$

dans lesquelles, les définitions de α_{λ} et $\delta_{d,\lambda}$ sont inchangées et données par l'éq. (III.2.15). En appliquant alors la deuxième condition aux limites, ainsi que les relations classiques déjà utilisées pour la densité de flux et l'irradiance, on arrive aux relations cherchées :

$$\begin{aligned} \frac{q_{r,\lambda}}{q_{R,\lambda}^{-}} &= \frac{q_{r,\lambda}^{+} + q_{r,\lambda}^{-}}{q_{R,\lambda}^{-}} = \frac{\pi(I_{\lambda}^{+} - I_{\lambda}^{-})}{\pi I_{R,\lambda}^{-}} = -2\alpha_{\lambda} \frac{I_1(\delta_{d,\lambda} r)}{I_0(\delta_{d,\lambda} R) + \alpha_{\lambda} I_1(\delta_{d,\lambda} R)} \\ \frac{G_{\lambda}}{q_{R,\lambda}^{-}} &= \frac{G_{\lambda}^{+} + G_{\lambda}^{-}}{q_{R,\lambda}^{-}} = \frac{2\pi(I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-})}{\pi I_{R,\lambda}^{-}} = 4 \frac{I_0(\delta_{d,\lambda} r)}{I_0(\delta_{d,\lambda} R) + \alpha_{\lambda} I_1(\delta_{d,\lambda} R)} \end{aligned} \quad (\text{III.2.51})$$

On peut cette fois vérifier que cette solution possède un comportement physique raisonnable, car au centre, elle vérifie bien une densité de flux nulle et une irradiance qui possède une valeur finie non nulle, excepté si $\delta_{d,\lambda} R$ devient grand. De ce point de vue, le cas limite correspondant à la limitation physique est obtenu en supposant que $\delta_{d,\lambda}$ est grand, ce qui conduit à partir des développements asymptotiques des fonctions de Bessel aux relations approchées :

$$\begin{aligned} \frac{G_{\lambda}}{q_{R,\lambda}^{-}} &\approx \sqrt{\frac{R}{r}} \frac{4}{1 + \alpha_{\lambda}} \exp[\delta_{d,\lambda}(r - R)] \\ \frac{q_{r,\lambda}}{q_{R,\lambda}^{-}} &\approx -\frac{\alpha_{\lambda}}{2} \frac{G_{\lambda}}{q_{R,\lambda}^{-}} \end{aligned}$$

Ces relations ne diffèrent de l'ancienne formule (Cornet *et al.*, 1995) que par la présence d'une racine carrée sur le rapport des rayons qui n'a pas d'effet sensible sur le calcul des profils et explique bien ainsi pourquoi on obtenait un comportement correct en limitation physique avec des relations structurellement fausses.

2.2.2.2- Extensions à un Rayonnement Collimaté et à des Conditions aux Limites plus Générales

Une fois admise la résolution précédente dans le cas d'un champ de radiation diffus, il est aisé de généraliser l'approche, de la même façon que nous l'avons fait dans le cas des coordonnées cartésiennes. Ainsi, si on s'intéresse à un champ de radiation plutôt collimaté avec incidence normale, on aura, de façon similaire à l'analyse faite en rectangulaire, les relations sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{q_{r,\lambda}}{q_{R,\lambda}^{-}} &= \frac{q_{r,\lambda}^{+} + q_{r,\lambda}^{-}}{q_{R,\lambda}^{-}} = \frac{(I_{\lambda}^{+} - I_{\lambda}^{-})}{I_{R,\lambda}^{-}} = -2\alpha_{\lambda} \frac{I_1(\delta_{c,\lambda} r)}{I_0(\delta_{c,\lambda} R) + \alpha_{\lambda} I_1(\delta_{c,\lambda} R)} \\ \frac{G_{\lambda}}{q_{R,\lambda}^{-}} &= \frac{G_{\lambda}^{+} + G_{\lambda}^{-}}{q_{R,\lambda}^{-}} = \frac{(I_{\lambda}^{+} + I_{\lambda}^{-})}{I_{R,\lambda}^{-}} = 2 \frac{I_0(\delta_{c,\lambda} r)}{I_0(\delta_{c,\lambda} R) + \alpha_{\lambda} I_1(\delta_{c,\lambda} R)} \\ \text{avec } \delta_{c,\lambda} &= \sqrt{a_{\lambda}(a_{\lambda} + 2b_{2,\lambda}\sigma_{\lambda})} \end{aligned} \quad (\text{III.2.52})$$

Il est également intéressant d'inclure dans la description du transfert de rayonnement, comme nous l'avons fait précédemment, la possibilité d'une réflexion pariétale sur la surface radiale du cylindre. Le résultat découlera alors facilement de l'analyse précédente en modifiant uniquement la condition aux limites telle que :

$$r = R, \quad I_{(c),\lambda}^- = \rho_{\lambda} I_{(c),\lambda}^+ + I_{R(c),\lambda}^- \quad (\text{III.2.53})$$

ce qui conduit aux profils suivants :

$$\begin{aligned} \frac{q_{r,\lambda}}{q_{R,\lambda}^-} &= -2\alpha_{\lambda} \frac{I_1(\delta_{\lambda} r)}{(1-\rho_{\lambda})I_0(\delta_{\lambda} R) + \alpha_{\lambda}(1+\rho_{\lambda})I_1(\delta_{\lambda} R)} \\ \frac{G_{\lambda}}{q_{R,\lambda}^-} &= K \frac{I_0(\delta_{\lambda} r)}{(1-\rho_{\lambda})I_0(\delta_{\lambda} R) + \alpha_{\lambda}(1+\rho_{\lambda})I_1(\delta_{\lambda} R)} \end{aligned} \quad (\text{III.2.54})$$

où $K = 4$ en diffus et 2 en collimaté, δ_{λ} étant, de la même façon, deux fois plus faible en champ collimaté. Bien entendu, dans ces relations, la nature de la réflexion est imposée par l'hypothèse sur le champ de radiation ; elle est diffuse pour un champ diffus et spéculaire pour un champ collimaté.

Enfin, un autre cas pratique important qui généralise d'ailleurs les précédents, est le cas d'un cylindre avec espace annulaire entre deux rayons minimum R_m et maximum R_M . En effet, l'existence d'une nouvelle interface au sein du cylindre rend le problème des conditions aux limites plus complexe, car on ne peut plus cette fois annuler la deuxième constante. D'une façon générale, le problème ne pourra être traité sans se préoccuper du transfert de rayonnement dans la partie centrale du cylindre. Deux cas principaux peuvent alors se présenter suivant qu'il existe ou non une source de rayonnement au centre. Si elle existe, il faudra la caractériser de la même façon que l'on doit caractériser la densité de flux radiale incidente pour fournir les conditions aux limites en R_m de façon symétrique à (III.2.53). Si elle n'existe pas, la condition aux limites devra intégrer les caractéristiques de l'interface en fonction de chaque cas pratique. S'il s'agit juste d'une interface gaz-liquide (cas d'un film centrifugé par exemple), et en négligeant la réflexion de Fresnel (2%), on peut supposer que la densité de flux de rayonnement au centre obéit au cas conservatif, ce qui permet de formuler la deuxième condition pour arriver, après quelques manipulations, aux expressions des profils dans ce cas :

$$\begin{aligned} \frac{q_{r,\lambda}}{q_{R,\lambda}^-} &= \frac{-2\alpha_{\lambda} [K_0(\delta_{\lambda} R_m) I_1(\delta_{\lambda} r) - I_0(\delta_{\lambda} R_m) K_1(\delta_{\lambda} r)]}{(1-\rho_{M,\lambda}) [I_0(\delta_{\lambda} R_M) K_0(\delta_{\lambda} R_m) - I_0(\delta_{\lambda} R_m) K_0(\delta_{\lambda} R_M)] + \alpha_{\lambda}(1+\rho_{M,\lambda}) [I_0(\delta_{\lambda} R_m) K_1(\delta_{\lambda} R_M) + K_0(\delta_{\lambda} R_m) I_1(\delta_{\lambda} R_M)]} \\ \frac{G_{\lambda}}{q_{R,\lambda}^-} &= \frac{K [K_0(\delta_{\lambda} R_m) I_0(\delta_{\lambda} r) + I_0(\delta_{\lambda} R_m) K_0(\delta_{\lambda} r)]}{(1-\rho_{M,\lambda}) [I_0(\delta_{\lambda} R_M) K_0(\delta_{\lambda} R_m) - I_0(\delta_{\lambda} R_m) K_0(\delta_{\lambda} R_M)] + \alpha_{\lambda}(1+\rho_{M,\lambda}) [I_0(\delta_{\lambda} R_m) K_1(\delta_{\lambda} R_M) + K_0(\delta_{\lambda} R_m) I_1(\delta_{\lambda} R_M)]} \end{aligned} \quad (\text{III.2.55})$$

avec les mêmes conventions pour K , δ_{λ} et $\rho_{M,\lambda}$ que précédemment en fonction de l'hypothèse sur le champ de rayonnement. On remarque bien dans les expressions ci-dessus qu'en faisant $R_m = 0$ et $R_M = R$, on retrouve correctement les équations (III.2.54), comme il se doit.

Les quelques exemples que nous venons de discuter illustrent parfaitement la grande variété de cas pratiques qui peuvent être traités par des solutions analytiques approchées par la méthode à deux flux généralisée. Une fois le repère judicieusement choisi et le problème correctement conditionné, la résolution en coordonnées cylindriques ne pose généralement pas de difficulté majeure ; on peut même envisager, comme nous l'avons mentionné dans la partie sur les coordonnées cartésiennes, améliorer la description du problème en utilisant une modulation du champ en $|\cos^n \beta|$. Dans ce cas, et sans revenir sur le détail des calculs, les éqs. (III.2.51) et (III.2.52) se généralisent sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{q_{r,\lambda}}{q_{R,\lambda}^-} &= -2\alpha_{\lambda} \frac{I_1(\delta_{\lambda} r)}{I_0(\delta_{\lambda} R) + \alpha_{\lambda} I_1(\delta_{\lambda} R)} \\ \frac{G_{\lambda}}{q_{R,\lambda}^-} &= 2 \left(\frac{n+2}{n+1} \right) \frac{I_0(\delta_{\lambda} r)}{I_0(\delta_{\lambda} R) + \alpha_{\lambda} I_1(\delta_{\lambda} R)} \end{aligned} \quad (\text{III.2.51) ou (III.2.52)}$$

avec $\delta_\lambda = \frac{n+2}{n+1} \sqrt{a_\lambda(a_\lambda + 2b_{2,\lambda}\sigma_\lambda)}$, et qui redonnent bien les deux cas limite en fonction du degré de collimation ($n = 0$ ou $n = \infty$).

2.2.3- Coordonnées Sphériques

La résolution de l'ETR en coordonnées sphériques, et en particulier la recherche de solutions analytiques approchées monodimensionnelles, est un problème encore moins bien documenté qu'en coordonnées cylindriques. Il est vrai que les applications potentielles (en sciences pour l'ingénieur notamment) dans cette géométrie sont également moins nombreuses. Comme nous le mentionnions en préambule, les solutions numériques à l'ETR sphérique sont très souvent recherchées sous forme d'approximations de solutions (méthodes intégrales ou éléments finis), excepté quelques auteurs qui utilisent, en monodimensionnel, la méthode des ordonnées discrètes (Tsai *et al.*, 1989). La plupart des auteurs mentionne néanmoins l'analogie qui peut être faite avec la résolution monodimensionnelle de l'ETR en coordonnées cartésiennes, telle qu'elle fut originellement soulignée par Erdmann et Siewert (1968). Nous reviendrons en effet sur ce point dans la brève présentation que nous allons maintenant développer, en nous restreignant, comme pour le cas des coordonnées cylindriques, à généraliser la méthode à deux flux en coordonnées sphériques.

Un des seuls cas pratiques qui donne lieu à une solution analytique, et qui correspond d'ailleurs à une situation physique qui nous intéressera ultérieurement, est la recherche de solutions pour l'atténuation du champ de rayonnement à partir d'une source ponctuelle sphérique diffuse et isotrope de rayon R (comme par exemple l'extrémité d'une fibre optique, ou une goutte luminescente). Dans ces conditions, et en choisissant encore une fois judicieusement le repère mobile tel que défini sur la figure III.2 et par les relations de passage (III.2.3), on obtient toujours la forme monodimensionnelle de l'ETR conforme aux éqs. (III.2.4-5) avec $u = r$, de la même façon qu'en coordonnées cylindriques. Les densités de flux et les irradiances hémisphériques, indépendantes de l'azimut, seront donc données par les équations (III.2.43) ; de même, le système de deux équations, obtenues par intégration des intensités spécifiques sur chaque hémisphère et remplaçant l'ETR de départ, est identique à l'éq. (III.2.44), conduisant à une première relation indépendante donnant la différence des intensités (proportionnelle à la densité de flux) sous la forme de (III.2.45). Bien évidemment, la comparaison s'arrête ici, et la deuxième relation indépendante représentée par le bilan local d'énergie rayonnante est donnée en coordonnées sphériques par :

$$\frac{1}{\pi} \operatorname{div} \vec{q}_\lambda = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} [r^2 (I_\lambda^+ - I_\lambda^-)] = \frac{d}{dr} (I_\lambda^+ - I_\lambda^-) + \frac{2(I_\lambda^+ - I_\lambda^-)}{r} = -\hat{a}_{d,\lambda} (I_\lambda^+ + I_\lambda^-) = -\frac{a_\lambda}{\pi} G_\lambda \quad (\text{III.2.56})$$

On obtient alors l'équation caractéristique sous la forme :

$$r \frac{d^2 [(I_\lambda^+ + I_\lambda^-)]}{dr^2} + 2 \frac{d [(I_\lambda^+ + I_\lambda^-)]}{dr} - \hat{a}_{d,\lambda} (\hat{a}_{d,\lambda} + 2\hat{\sigma}_{d,\lambda}) r (I_\lambda^+ + I_\lambda^-) = 0$$

ou sous une forme équivalente plus judicieuse :

$$\boxed{\frac{d^2 \mathfrak{R}}{dr^2} - \hat{a}_{d,\lambda} (\hat{a}_{d,\lambda} + 2\hat{\sigma}_{d,\lambda}) \mathfrak{R} = 0} \quad (\text{III.2.57})$$

$$\mathfrak{R} = r (I_\lambda^+ + I_\lambda^-)$$

On vérifie bien alors l'analogie dont il était fait état plus haut, puisque cette équation, au changement de variable près, est rigoureusement la même que l'éq. (III.2.13) obtenue en coordonnées cartésiennes. Elle conduit donc sans surprise au même type de solution générale sous la forme :

$$(I_\lambda^+ + I_\lambda^-) = \frac{G_\lambda}{2\pi} = \frac{A}{r} \cosh(\delta_{d,\lambda} r) + \frac{B}{r} \sinh(\delta_{d,\lambda} r) \quad (\text{III.2.58})$$

Les conditions aux limites correspondant au problème physique que nous avons envisagé vont permettre de déterminer les constantes d'intégration. En considérant dans un premier temps que le champ de rayonnement

n'est pas affecté par le proche environnement, on peut traiter la sphère émettrice comme isolée. Il faut alors vérifier l'extinction totale de l'irradiance à l'infini, c'est-à-dire appliquer les conditions suivantes :

$$\boxed{\begin{aligned} r \rightarrow \infty, \quad \frac{G_\lambda}{\pi} &= (I_\lambda^+ + I_\lambda^-) \rightarrow 0 \\ r = R, \quad I_\lambda^+ &= I_{R,\lambda}^+ = \frac{q_{R,\lambda}^-}{\pi} \end{aligned}} \quad (\text{III.2.59})$$

La première condition n'est vérifiée qu'en éliminant les termes exponentiels croissants (Chandrasekhar, 1960 ; Cornet *et al.*, 1995), ce qui conduit à prendre $B = -A$. Par suite, à partir de la deuxième condition et en utilisant rigoureusement le même principe de résolution qu'en coordonnées cylindriques, on arrive aux solutions recherchées :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{q_{r,\lambda}}{q_{R,\lambda}^+} &= \frac{q_{r,\lambda}^+ + q_{r,\lambda}^-}{q_{R,\lambda}^+} = \frac{\pi(I_\lambda^+ - I_\lambda^-)}{\pi I_{R,\lambda}^+} = 2\alpha_\lambda \frac{R^2}{r^2} \exp[-\delta_{d,\lambda}(r-R)] \frac{(1 + \delta_{d,\lambda}r)}{[\delta_{d,\lambda}R + \alpha_\lambda(1 + \delta_{d,\lambda}R)]} \\ \frac{G_\lambda}{q_{R,\lambda}^+} &= \frac{G_\lambda^+ + G_\lambda^-}{q_{R,\lambda}^+} = \frac{2\pi(I_\lambda^+ + I_\lambda^-)}{\pi I_{R,\lambda}^+} = 4 \frac{R^2}{r^2} \exp[-\delta_{d,\lambda}(r-R)] \frac{\delta_{d,\lambda}r}{[\delta_{d,\lambda}R + \alpha_\lambda(1 + \delta_{d,\lambda}R)]} \end{aligned}} \quad (\text{III.2.60})$$

Cet exemple pratique montre, s'il en était encore besoin, la grande variété de situations pour lesquelles il est possible de généraliser la méthode à deux flux qui s'impose comme la seule méthode produisant des solutions analytiques pouvant tenir compte, certes de façon imparfaite, de champs de radiation fortement anisotropes. Elle demeure cependant une méthode approchée, et nous discuterons ultérieurement les conditions dans lesquelles elle peut donner des résultats fiables dans le cas des photobioréacteurs.

2.3- Méthodes Monodimensionnelles Numériques Quasi-Exactes par Approximation d'Équation

Même si les méthodes intégrales d'approximation de solution basées sur la solution formelle de l'ETR sont largement utilisées, notamment en coordonnées curvilignes, nous avons déjà discuté en introduction notre choix de développer uniquement des méthodes d'approximation d'équation. En effet, ces méthodes qui utilisent directement l'opérateur de transport sous sa forme différentielle sont généralement plus simples à mettre en œuvre, plus souples et souvent plus rapides ; ainsi, dans le cadre de leur utilisation pour une simplification monodimensionnelle, leur supériorité ne fait aucun doute.

Un autre avantage fondamental de certaines de ces méthodes est que le nombre et la valeur des directions sont fixés *a priori*, ce qui permet, si on le souhaite, de découpler le calcul de la fonction de phase en fournissant une matrice indépendante. Ce point n'est jamais mentionné dans la littérature car les auteurs utilisent généralement des expressions empiriques simplifiées de la fonction de phase, ou bien travaillent à partir d'un lissage par des polynômes de Legendre (voir chapitre 2), ce qui permet d'intégrer le calcul de la fonction de phase dans la méthode de résolution du système. Dans la mesure où nous envisageons l'utilisation des valeurs exactes de la fonction de phase, et compte tenu de l'importance des temps calcul dont nous avons donné quelques valeurs au chapitre 2, nous ne pouvons envisager cette dernière approche, et il est alors obligatoire de savoir à l'avance quelles directions seront utilisées dans la méthode de résolution.

2.3.1- Rapide Revue des Méthodes Existantes

Les deux méthodes d'approximation d'équation concurrentes les plus largement utilisées, surtout dans le cadre d'une résolution monodimensionnelle, sont sans conteste les méthodes P_N et S_N . Ces méthodes ayant donné lieu à une littérature extrêmement abondante (une revue en est donnée dans l'ouvrage de Siegel et Howell, 2002) avec un nombre de variantes infini, il est hors de propos de reprendre ici un exposé exhaustif de chaque

technique numérique et nous nous limiterons à en rappeler les grandes lignes, les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles, expliquant ainsi pourquoi nous avons choisi de travailler avec la seconde.

La méthode P_N ou méthode des moments ou des harmoniques sphériques est une extension de la méthode P_1 de Milne-Eddington (Siegel et Howell, 2002) ; elle trouve aussi certains fondements dans la méthode à six flux que nous avons brièvement présentée plus haut. Elle a originellement été développée pour des champs de radiation isotropes (Siegel et Howell, 2002), mais peut également s'appliquer numériquement pour des fonctions de phase fortement anisotropes (Mengüç et Viskanta, 1983). Son principe (Siegel et Howell, 2002) consiste à représenter, pour chaque direction, les intensités spécifiques par des séries infinies de fonctions harmoniques orthogonales. On utilise pour cela les fonctions harmoniques sphériques angulaires normalisées faisant intervenir les polynômes de Legendre associés de première espèce $P_l^m(\cos\theta)$ de degré l et d'ordre m . Une telle approximation est rigoureusement juste pour un nombre de termes infini, mais en pratique les solutions sont recherchées en tronquant les séries après un nombre fini de termes N définissant l'ordre de la méthode, et conduisant pour l'approximation monodimensionnelle à un système différentiel linéaire de $N+1$ équations à résoudre. En pratique, seuls les ordres impairs qui sont compatibles avec de nombreuses conditions aux limites sont utilisés. Pour une approximation monodimensionnelle, il n'est pas rare de trouver des ordres élevés dans la littérature ; par contre en trois dimensions, la complexité augmente très vite et la méthode P_3 met déjà en œuvre un système de 40 équations. Les solutions au système sont ensuite recherchées, soit en générant les équations des moments différentiels d'ordre N (méthode différentielle ; Siegel et Howell, 2002), soit sous la forme d'une somme linéaire des solutions de la partie homogène et d'une solution particulière (méthode directe ; Mengüç et Viskanta, 1983). Dans tous les cas, les coefficients intervenant dans les expansions des intensités spécifiques sont identifiés à partir des conditions aux limites de Marshak pour les ordres faibles et de Mark pour les ordres élevés (Mengüç et Viskanta, 1983). Il est bien évident que dans le cas d'une fonction de phase anisotrope, cette méthode n'est compatible qu'avec l'utilisation d'une expansion de la fonction de phase en polynômes de Legendre du type (II.4.35) ; or nous avons déjà insisté sur le fait que nous voulions développer une méthode évitant cette approximation, rendant ainsi la méthode P_N inutilisable dans notre cas.

La méthode S_N ou méthode des ordonnées discrètes ou DOM (improprement méthode à N flux) est quant à elle une extension de la méthode à deux flux considérée comme une méthode S_2 . Elle a originellement été proposée par Chandrasekhar (1960), et consiste à exprimer directement l'ETR comme un système de N équations différentielles (Siegel et Howell, 2002) pour les directions $\mu_i = \cos\beta_i$ ($i = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2$). Le terme intégral de l'ETR doit alors être évalué par le choix d'une quadrature qui fixera automatiquement *a priori* les directions μ_i . Les quadratures les plus utilisées pour obtenir les valeurs des coefficients de pondération w_i sont les quadratures de Gauss, Lobatto, ou Fiveland qui préconise tout simplement des coefficients égaux à $2/N$. A contrario de la méthode P_N , on montre cette fois que les ordres pairs sont préférables. Les solutions des intensités spécifiques sont alors recherchées pour chaque direction, soit à partir de la résolution directe du système différentiel (méthode différentielle ; Kumar *et al.*, 1990 ; Siegel et Howell, 2002), soit en combinant une solution particulière à la solution homogène du système obtenue à partir de ses valeurs et vecteurs propres (Mengüç et Viskanta, 1983). Des intensités directionnelles spécifiques obtenues, on calcule alors aisément les densités de flux et irradiances à l'aide de la quadrature choisie. Encore une fois, dans le cadre d'une approximation monodimensionnelle, on trouve dans la littérature des méthodes d'ordre élevé (jusqu'à S_{32} ; Kumar *et al.*, 1990), alors qu'en deux ou trois dimensions, le nombre d'équations augmentant très vite avec le nombre d'ordonnées ($2^D N(N+2)/8$), l'ordre est généralement beaucoup plus faible (S_6 par exemple). On aura compris que cette méthode, qui fixe par le choix de la quadrature les ordonnées μ_i à l'avance, présente l'énorme avantage d'autoriser un calcul indépendant de la fonction de phase pour les directions considérées, ainsi réalisé une fois pour toutes. A notre connaissance, il s'agit bien ici de la seule méthode monodimensionnelle répondant à notre objectif ambitieux de travailler avec des fonctions de phases exactes, là où la plupart des auteurs travaille avec des lissages par polynômes de Legendre (Tsai *et al.*, 1989 ; Kumar *et al.*, 1990), voir même avec des fonctions de phase isotropes (Siegel et Howell, 2002).

2.3.2- Méthode Différentielle aux Ordonnées Discrètes avec Fonction de Phase Exacte

Dans le cas d'une approximation monodimensionnelle, la méthode différentielle aux ordonnées discrètes d- S_N ou DDOM est sans conteste possible une des plus simples et des plus rapides qui soit. Il est possible d'obtenir une très bonne précision (conduisant à des solutions de référence quasi exactes) en augmentant l'ordre de la quadrature, mais surtout en utilisant la fonction de phase réelle des particules

considérées, contrairement à ce qui est classiquement fait dans la littérature. Le but de ce paragraphe est de présenter de façon succincte la méthode générale, en insistant toutefois sur le dernier point qui fait toute l'originalité de ce travail. Pour terminer, un certain nombre de simulations de la littérature qui ont déjà servi de valeurs de référence pour comparer des méthodes entre elles seront reprises, et permettront de démontrer les écarts considérables qui peuvent apparaître, à performance de méthode équivalentes, si l'on utilise des approximations de la fonction de phase. L'essentiel de ces démonstrations sera présenté en coordonnées cartésiennes ; nous donnerons plus loin un bref aperçu de l'extension de notre méthode en coordonnées cylindriques.

2.3.2.1- Coordonnées Cartésiennes

L'ETR monodimensionnelle en coordonnées cartésiennes, quasi stationnaire et indépendante de l'azimut, donnée par l'éq. (III.2.4), peut être écrite de façon équivalente en définissant l'épaisseur optique du milieu τ_λ à partir de la variable x (eq. III.2.5) pour prendre alors la forme générale de l'éq. (III.2.6). La méthode aux ordonnées discrètes (Chandrasekhar, 1960) postule simplement que cette équation peut être approchée en prenant un nombre suffisamment élevé N d'ordonnées discrètes μ_i , conduisant à un système de $N = 2M$ équations (où M est le nombre d'ordonnées choisies pour décrire un hémisphère) prenant la forme générale (dans le cas même où il existe de l'émission) :

$$\mu_i \frac{dI_{i,\lambda}(\tau_\lambda)}{d\tau_\lambda} = -I_{i,\lambda}(\tau_\lambda) + (1 - \varpi_\lambda) I_\lambda^\epsilon(T(\tau_\lambda)) + \frac{\varpi_\lambda}{2} \sum_{j=1}^{N=2M} w_j I_{j,\lambda}(\tau_\lambda) p_\lambda(\mu_i, \mu_j) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{III.2.61})$$

Cette écriture suppose que l'on ait choisi une quadrature pour exprimer le terme intégral sous la forme :

$$\int_0^\pi f_\lambda(\beta) \sin \beta d\beta = \int_{-1}^1 f_\lambda(\mu) d\mu \cong \sum_{j=1}^N w_j f_\lambda(\mu_j) \quad (\text{III.2.62})$$

et dans laquelle les directions μ_j et les « poids » w_j associés dépendent bien évidemment du type de quadrature (Gauss, Lobatto, Tchebychev, Fiveland,...) considéré. Le nombre d'ordonnées $N = 2M$ ainsi défini est toujours un nombre pair, ce qui permet d'éviter la valeur de $\mu = 0$ dans la quadrature pour laquelle il apparaîtrait un problème de conditions aux limites. De plus, on vérifie toujours de cette façon la symétrie hémisphérique de discrétisation $\mu_{M+j} = -\mu_{M+1-j}$. On peut alors aisément réécrire le système précédent sous forme matricielle linéaire :

$$\frac{d\mathbf{i}}{d\tau_\lambda} = \mathbf{A} \mathbf{i} + \mathbf{b} \quad (\text{III.2.63})$$

dans lequel les coefficients de la matrice \mathbf{A} , qui est équivalente au Jacobien \mathbf{J} de la partie droite du système s'expriment par :

$$A_{ij} = J_{ij} = \frac{\partial}{\partial I_{j,\lambda}} \left[\frac{dI_{i,\lambda}}{d\tau_\lambda} \right] = \frac{1}{\mu_i} \left[-\delta_{ij} + \frac{\varpi_\lambda}{2} w_j p_\lambda(\mu_i, \mu_j) \right] \quad (\text{III.2.64})$$

et les coefficients du vecteur \mathbf{b} par :

$$b_i = \frac{1}{\mu_i} (1 - \varpi_\lambda) I_\lambda^\epsilon(T(\tau_\lambda)) \quad (\text{III.2.65})$$

Sous cette forme, le système linéaire de N équations différentielles obtenu se prête bien aux méthodes de résolution classiques pour des problèmes à plusieurs points de conditions aux limites. On constate en effet, que même en l'absence du terme d'émission thermique \mathbf{b} qui rend le système homogène, il sera nécessaire, en coordonnées cartésiennes, de fournir M conditions aux limites à $\tau_\lambda = 0$ ($\mu_i > 0$) et M à $\tau_\lambda = \tau_{L,\lambda}$ ($\mu_i < 0$). Ces conditions s'écrivent de façon très générale, en choisissant sur chaque hémisphère une convention positive pour les ordonnées discrètes ($\mu_i > 0$), et en omettant pour alléger l'indice spectrique λ :

$$\begin{aligned}
 I(0, \mu) &= F_0(\mu) + \varepsilon I^\varepsilon(T_0) + I_{0,c} \delta(\mu - \mu_{0,c}) + \rho_0^s I(0, -\mu) + \frac{\rho_0^d}{\pi} 2\pi \int_{\mu'=0}^1 I(0, -\mu) \mu' d\mu' \\
 I(\tau_L, -\mu) &= F_L(-\mu) + \varepsilon I^\varepsilon(T_L) + I_{L,c} \delta(\mu - \mu_{L,c}) + \rho_L^s I(\tau_L, \mu) + \frac{\rho_L^d}{\pi} 2\pi \int_{\mu'=0}^1 I(\tau_L, \mu) \mu' d\mu'
 \end{aligned} \quad (\text{III.2.66})$$

Les composantes collimatée I_c et quelconque (éventuellement diffuse dans les cas simples) F du rayonnement incident doivent donc être connues avec précision. Dans les cas les plus simples, il est possible d'obtenir l'information expérimentalement ou par analyse physique du problème ; dans le cas général il est nécessaire, pour des photoréacteurs, d'avoir recours à un modèle d'émission de lampes, tel les approches développées par l'équipe de Cassano (Cassano *et al.*, 1995 ; Romero *et al.*, 1997). Les valeurs aux limites des coefficients de réflexion spéculaire ρ^s s'obtiennent en principe à partir des relations de Fresnel qui dépendent de la nature de l'interface ; de même, les coefficients de réflexion diffuse ρ^d s'obtiennent à partir des caractéristiques radiatives des matériaux considérés (Siegel et Howell, 2002).

La résolution du système (III.2.61 ou 63) assorti des conditions aux limites (III.2.66) conduit alors au vecteur $\mathbf{i}(\tau_\lambda)$, dont il est facile de faire dériver les grandeurs intégrales comme la densité de flux et l'irradiance à partir de la quadrature par :

$$\begin{aligned}
 q_{x,\lambda} &= 2\pi \int_{-1}^1 I_\lambda(\tau_\lambda) \mu d\mu \cong 2\pi \sum_{j=1}^{N=2M} w_j I_{j,\lambda}(\tau_\lambda) \mu_j = 2\pi \left[\sum_{j=1}^M w_j I_{j,\lambda}(\tau_\lambda) \mu_j - \sum_{j=1}^M w_{M+1-j} I_{M+j,\lambda}(\tau_\lambda) \mu_{M+1-j} \right] \\
 G_\lambda &= 2\pi \int_{-1}^1 I_\lambda(\tau_\lambda) d\mu \cong 2\pi \sum_{j=1}^{N=2M} w_j I_{j,\lambda}(\tau_\lambda)
 \end{aligned} \quad (\text{III.2.67})$$

Méthodes Numériques Utilisées

Il existe deux méthodes numériques principales pour la résolution des problèmes différentiels à plusieurs points de conditions aux limites, la méthode du tir (qui peut être plus ou moins élaborée avec notamment des points intermédiaires) ou la méthode de relaxation ou des différences finies (Press *et al.*, 1992). Des routines Fortran ont été développées dans ce sens par les principales librairies commerciales comme NAG (D02HAF) ou IMSL (DVCPR). En ce qui nous concerne, nous avons choisi de travailler avec la routine gratuite MUSL (qui est une méthode du tir élaborée) développée par Mattheij et Staarink (1984 a&b) et qui s'est avérée très performante, en tout cas dans un premier temps, pour développer un code de calcul des transmissions et réflexions en coordonnées rectangulaires. Par la suite, lorsque nous avons voulu étendre la méthode au calcul détaillé des profils d'irradiance, des problèmes de taille d'exécutable sont apparus. Dans le même temps, la prise en considération de ce type de problème numérique a été intégrée à Matlab® via la routine bvp4c (méthode de relaxation). Nous avons donc reprogrammé la méthode développée en Fortran sous Matlab® pour le calcul des profils d'irradiance, d'autant plus qu'à part quelques problèmes de gestion de la précision, la routine bvp4c s'est révélée plus rapide, présentant même l'avantage de pouvoir gérer les termes singuliers qui apparaissent en coordonnées cylindriques (voir plus loin).

Choix de la Quadrature et de l'Ordre de la Méthode

Il est bien connu que dans sa programmation classique, la méthode des ordonnées discrètes d- S_N présente un certain nombre de problèmes qui peuvent limiter l'ordre choisi pour la méthode. En effet, Houf et Incropera (1980) et Mengüç et Viskanta (1983) mentionnent que le problème numérique peut être mal conditionné si le nombre d'ordonnées dépasse $N = 25$, et que la précision décroît fortement si l'on utilise plus de $2N$ termes dans la description de la fonction de phase en polynômes de Legendre, alors que pour les milieux fortement anisotropes que nous étudions, il est nécessaire d'utiliser 4 à 6 fois plus de termes que d'ordonnées (Houf et Incropera, 1980) ! Néanmoins, plus récemment, Kumar *et al.* (1990) ont testé avec succès une méthode différentielle d'ordre $N = 32$ avec plusieurs fonctions de phase approximées par polynômes de Legendre. Ils concluent que la méthode, associée à une quadrature de Gauss qui semble la plus stable, est plus rapide et aussi précise que la méthode F_0 qui a servi de référence (Mengüç et Viskanta, 1983). Quoiqu'il en soit, les problèmes de stabilité et de précision rapportés plus haut sont essentiellement dus à l'utilisation de fonctions de phases lissées par polynômes de Legendre, ce qui, dans l'objectif affiché ici de travailler avec leurs valeurs exactes, ne

devrait pas nous limiter dans le développement de méthodes d'ordre plus élevé, sous réserve que cela améliore la précision finale du résultat.

Dans ces conditions, le choix de l'ordre n'est pas indissociable du choix de la quadrature car il faut disposer alors des valeurs tabulées des ordonnées et des poids associés pour des ordres élevés. Si l'on se limite aux quadratures réputées les plus intéressantes comme la quadrature de Gauss ou de Lobatto, on ne peut trouver à notre connaissance que des valeurs tabulées au maximum pour $N = 48$ pour la première (Davis et Rabinowitz, 1956) et $N = 96$ pour la seconde (Michels, 1963). Remarquons que la quadrature de Lobatto présente en outre l'avantage considérable, notamment en rayonnement collimaté normal, d'avoir un point de quadrature pour $\mu_l = 1$ soit $\Theta = 0$, quant à la quadrature de Fiveland, si elle présente quelque intérêt en 2 ou 3 dimensions, elle a montré ses limites en monodimensionnel. De façon à pouvoir comparer nos résultats à ceux de Kumar *et al.* (1990) d'une part, et de vérifier les gains en précision et l'effet sur le temps calcul d'autre part, nous avons donc développé des méthodes d'ordres respectifs $N = 32, 64$ et 96 . Pour la première méthode, les quadratures de Gauss et de Lobatto ont été comparées ; seule la quadrature de Lobatto est utilisée pour les méthodes d'ordre plus élevé. Il est bien évident que l'utilisation d'ordres aussi élevés ne peut être envisagé maintenant qu'en parallèle du développement exponentiel de la puissance des moyens calcul. En effet, Kumar *et al.* (1990) ont testé l'effet de l'ordre de la méthode pour N compris entre 6 et 32 et trouvent grossièrement une loi puissance sur laquelle nous reviendrons plus loin dans notre cas.

Définition et Calcul de la Matrice P_{ij} pour Utilisation de la Fonction de Phase Exacte

Nous avons déjà insisté lourdement sur le fait que l'originalité de la méthode proposée ici est due à l'utilisation des valeurs exactes de la fonction de phase, issues de l'approche prédictive développée et présentée au chapitre 2. Cette approche est possible car nous avons choisi une méthode pour laquelle on connaît à l'avance les directions (les ordonnées) qui sont imposées par les choix de la quadrature et de l'ordre considéré. Il est donc possible de calculer *a priori* une matrice \mathbf{P} ($N \times N$) qui intervient dans le calcul des éléments A_{ij} de la matrice \mathbf{A} du système, définis par l'éq. (III.2.64). On peut en effet poser :

$$\begin{aligned} p_\lambda(\mu_i, \mu_j) &= p_\lambda[\Theta_{ij} = \theta_j - \theta_i] = p_\lambda\left[\Theta_{ij} = \cos^{-1}\left(\mu_j \mu_i + \sqrt{1 - \mu_j^2} \sqrt{1 - \mu_i^2}\right)\right] = P_{\mu_i \mu_j} = P_{ij} = \mathbf{P} \\ \mathbf{A} &= A_{ij} = \frac{1}{\mu_i} \left[-\delta_{ij} + \frac{\varpi_\lambda}{2} w_j P_{ij} \right] \quad i, j = 1, \dots, N = 2M \end{aligned} \quad (\text{III.2.68})$$

En réalité, une analyse de la matrice \mathbf{P} montre qu'il n'est pas nécessaire de calculer ($N \times N$) valeurs car il existe des symétries. La première a déjà été évoquée plus haut et concerne toute intégrale de collision de Boltzmann qui impose une symétrie diagonale $P_{ij} = P_{ji}$. D'autre part, le nombre d'ordonnées étant composé de $2M$ valeurs identiques deux à deux, il existe une symétrie hémisphérique par rapport à la diagonale opposée qui s'écrit $P_{ij} = P_{N+1-j, N+1-i}$. Enfin, les N valeurs P_{ii} sont toutes identiques. Il n'est donc nécessaire de calculer que $N^2/4 + 1$ valeurs angulaires, ce qui, au regard des temps calculs évoqués au chapitre 2 lorsque le paramètre de taille augmente ou que l'on souhaite travailler avec distribution de tailles, est un grand soulagement ! En pratique, on préférera calculer les $(N + N^2/2)/2$ valeurs du triangle supérieur ($i = 1, \dots, M$ et $j = i, \dots, N+1-i$) ce qui revient presque au même, soit respectivement 272, 1056 et 2352 valeurs pour les ordres 32, 64 et 96 précédemment envisagés. Les codes de calcul de $\mathbf{P} = P_{\mu\mu'}$ évoqués au chapitre 2 pour des particules de formes variées et orientées au hasard ont été conçus pour calculer ces valeurs angulaires minimales qui vont permettre de construire la matrice \mathbf{P} complète par symétrie.

Le problème est cependant loin d'être trivial car toutes les lignes de la matrice \mathbf{P} doivent être normalisées tel que spécifié par l'éq. (III.1.2), ou bien indifféremment (II.2.35) ; les deux intégrales ne différant que d'un facteur 4π comme précisé dans la note II.2. La deuxième relation impose donc :

$$2\pi \int_{-1}^1 p_{\mu\mu'} d\mu' = 1 \cong 2\pi \sum_{j=1}^N P_{ij} w_j \quad (\text{III.2.69})$$

Or, excepté le cas d'une quadrature de Lobatto avec $\mu_l = 1$ pour laquelle seule la première ligne est automatiquement normalisée, cette normalisation n'est généralement pas vérifiée, et il est donc nécessaire de

procéder à une renormalisation. Celle-ci ne doit cependant pas modifier les critères de symétrie de la matrice, ce qui impose de travailler différemment suivant les lignes :

- pour la première ligne $i = 1$ qui comporte N valeurs, la normalisation se fait directement suivant (III.2.69) en divisant par le facteur de renormalisation $\Gamma_1 = 2\pi \sum_{j=1}^N P_{1j} w_j$;
- pour les lignes $i = 2, \dots, M$, on ne peut toucher que les valeurs $P_{i, N+1-i}$ car les autres sont déduites du dessus par la double symétrie. On montre alors que le facteur de renormalisation de la ligne i est : $\Gamma_i = \sum_{j=i}^{N+1-i} P_{ij} w_j \left/ \left[\frac{1}{2\pi} - \sum_{j=1}^{i-1} P_{ij} w_j - \sum_{j=N+2-i}^N P_{ij} w_j \right] \right.$;
- pour les lignes $i = M+1, \dots, N$, on obtient le bas de la matrice normalisée en inversant les lignes, ce qui respecte la double symétrie : $P_{ij} = P_{N+1-i, N+1-j}$.

Cette procédure permet d'implémenter les N^2 valeurs P_{ij} de la matrice fonction de phase ; elle est à la base, avec les méthodes de calcul des propriétés radiatives présentées au chapitre 2, du développement d'une méthode de référence de très haute précision pour la résolution de l'ETR en une dimension. L'apport de l'utilisation des valeurs exactes de la fonction de phase par rapport aux méthodes classiques peut être à ce stade facilement démontré en comparant nos résultats avec ceux de la littérature de référence.

Comparaisons par Rapport aux Méthodes de Référence Publiées et à la Méthode à Deux Flux

Dans un premier temps, nous avons étudié les effets du choix de la quadrature (Gauss et Lobatto) et des valeurs de précision numérique proposées par les auteurs du code MUSL (Mattheij et Staarink, 1984 a&b). Pour tous les cas passés en revue (différentes fonctions de phase et différentes CL, notamment pour l'incidence), il n'a pas été constaté de différence significative (pour un ordre donné). En particulier, les valeurs de précision recommandées sont toujours suffisantes, et le choix de la quadrature n'a pas d'influence sur le résultat final obtenu pour les transmissions et les réflexions. Ce fait est certainement lié aux ordres élevés que nous utilisons, et dans la mesure où la quadrature de Lobatto est la seule qui permet de traiter une incidence collimatée normale (point de quadrature $\mu_1 = 1$), nous avons décidé de travailler systématiquement avec cette quadrature dans la suite.

Nous avons également étudié l'effet de l'ordre de la méthode sur le temps calcul. Les résultats que nous obtenons sont à ce titre en parfait accord avec ceux de Kumar *et al.* (1990) pour N compris entre 6 et 32, confirmant que le temps calcul augmente de façon très importante lorsque l'on augmente l'ordre de $N = 32$ à 96. On observe une évolution en loi puissance donnée par :

$$\frac{t_2}{t_1} = 20^{\left(\frac{\ln \frac{N_2}{N_1}}{\ln 2} \right)} \quad (\text{III.2.70})$$

ce qui traduit par exemple que le temps calcul est multiplié par environ 120 lorsque l'on passe d'un ordre 32 à un ordre 96 !

Parmi les rares travaux concernant la résolution de l'ETR monodimensionnelle en coordonnées cartésiennes avec des fonctions de phases réelles, l'article de Mengüç et Viskanta (1983) occupe certainement une place de choix. Dans cet article, différentes méthodes sont comparées (deux flux, P_N , S_N , F_N) et les auteurs retiennent la méthode F_9 qu'ils considèrent exacte. Les comparaisons sont données pour différentes épaisseurs optiques τ_λ et différents albédos ϖ_λ , avec des incidences diffuses ou collimatées, et ceci pour trois fonctions de phase différentes de plus en plus anisotropes vers l'avant. Ces résultats ont été repris plus récemment par Kumar *et al.* (1990) pour valider une approche d- S_{32} en comparant plusieurs quadratures et démontrant si besoin était que seules les quadratures de Gauss ou Lobatto donnent des résultats précis dans tous les cas. Ces deux articles peuvent sans nul doute être considérés comme des travaux de référence dans le domaine, et nous avons donc décidé dans ce court paragraphe de les utiliser pour discuter les apports de la méthode proposée ici.

Les fonctions de phase utilisées sont données par la théorie de Lorenz-Mie pour des sphères et sont approximées classiquement par des séries de k termes de polynômes de Legendre, correspondant respectivement aux indices et paramètres de taille suivants :

- PF 1 : $x = 1$, $m_r = 2,20 - 1,12 i$, $k = 8$;
- PF 2 : $x = 4$, $m_r = 1,85 - 0,22 i$, $k = 17$;
- PF 3 : $x = 8$, $m_r = 1,50 - 0,10 i$, $k = 27$.

On note bien évidemment que l'anisotropie de la fonction de phase qui augmente oblige à utiliser un nombre croissant de termes pour l'approximation par polynômes de Legendre.

	PF 1	PF 2	PF 3
Méthode à 2 flux	$T = 0,4226$	$T = 0,5976$	$T = 0,6307$
Mengüç et Viskanta F_9	$T = 0,4559$	$T = 0,6025$	$T = 0,6387$
Ce travail, d-S ₃₂	$T = 0,4780$	$T = 0,6436$	$T = 0,6771$

Tableau III.2 : Comparaison des transmissions calculées par trois méthodes différentes et pour chaque fonction de phase considérée par Mengüç et Viskanta (1983) pour une incidence diffuse, une épaisseur optique $\tau_\lambda = 1$ et un albédo de diffusion simple $\varpi_\lambda = 0,8$.

En analysant tout d'abord le tableau III.2 qui traduit l'effet de la fonction de phase sur les transmissions avec une faible épaisseur optique $\tau_\lambda = 1$, on constate comme attendu qu'il existe des différences significatives (bien qu'inférieures à 10% ici en raison de la faible épaisseur optique considérée) entre la méthode à deux flux, la méthode F_9 (avec fonction de phase approchée) et la solution donnée par notre méthode avec fonction de phase exacte. Les résultats de Mengüç et Viskanta (1983) étant considérés comme des valeurs exactes par la communauté spécialisée, il est possible de pousser un peu plus loin notre analyse à l'aide du tableau III.3.

	$\tau_\lambda = 0,1$	$\tau_\lambda = 2$	$\tau_\lambda = 10$
Méthode à 2 flux	$T = 0,9548$	$T = 0,3984$	$T = 0,0102$
Mengüç et Viskanta F_9	$T = 0,9486$	$T = 0,4303$	$T = 0,0245$
Kumar <i>et al.</i> d-S ₃₂	$T = 0,9490$	$T = 0,4304$	$T = 0,0246$
Ce travail, d-S ₃₂	$T = 0,9557$	$T = 0,4805$	$T = 0,0421$

Tableau III.3 : Comparaison des transmissions calculées par différentes méthodes en fonction de l'épaisseur optique τ_λ pour la fonction de phase PF 3 avec une incidence diffuse et un albédo de diffusion simple $\varpi_\lambda = 0,8$.

Les valeurs de transmissions sont cette fois calculées pour la même fonction de phase (PF 3, la plus anisotrope et donc la plus proche de nos applications potentielles) mais en fonction de l'épaisseur optique τ_λ . On a par ailleurs rajouté les valeurs calculées par Kumar *et al.* (1990) à partir d'une méthode numérique identique à la nôtre (d-S₃₂), mais avec une fonction de phase approchée. On constate tout d'abord que la méthode à deux flux qui est bonne à très faible épaisseur optique ($\tau_\lambda = 0,1$), reste correcte pour $\tau_\lambda = 2$ (avec 20% d'erreur) mais diffère d'un facteur quatre pour une épaisseur plus élevée ($\tau_\lambda = 10$). Concernant les méthodes numériques élaborées, on vérifie bien comme le font remarquer Kumar *et al.* (1990) dans leur article que les méthodes F_9 et d-S₃₂ donnent rigoureusement les mêmes résultats et peuvent donc être considérées comme équivalentes, en tout cas lorsque l'on travaille avec des fonctions de phase approchées. Néanmoins, comme nous l'avons déjà remarqué, les résultats que nous obtenons avec fonction de phase exacte sont différents, et ceci d'autant plus que l'épaisseur optique augmente, puisque si l'on a seulement 10% d'erreur à $\tau_\lambda = 2$, il existe presque un facteur deux pour $\tau_\lambda = 10$! Cet écart est confirmé par le Tableau III.4 dans lequel on a comparé des transmissions pour une épaisseur optique faible $\tau_\lambda = 2$, mais pour deux cas extrêmes de l'albédo de diffusion, c'est-à-dire en considérant un milieu diffusant conservatif ($\varpi_\lambda = 1$) et un milieu absorbant ($\varpi_\lambda = 0$). On constate pour le milieu diffusant dans lequel l'importance de la fonction de phase est cruciale que l'erreur atteint 15% avec les résultats de Kumar *et al.* (1990) ce qui conduit même dans ce cas à une meilleure estimation du résultat par la méthode à deux flux ! Le milieu absorbant (pas de diffusion) permet quant à lui de démontrer que la valeur limite de la méthode à deux flux est inadaptée dans ce cas par rapport à la solution analytique exacte :

$$T = 2 \int_0^{\pi/2} \exp(-\tau_\lambda / \cos \beta) \cos \beta \sin \beta d\beta = \left[(1 - \tau_\lambda) \exp(-\tau_\lambda) + \tau_\lambda^2 \text{Ei}(1, \tau_\lambda) \right],$$

mais que les deux résultats numériques qui utilisent la même méthode sont parfaitement justes lorsque la fonction de phase n'intervient plus.

	$\varpi_\lambda = 1$	$\varpi_\lambda = 0$
Méthode à 2 flux	$T = 0,8650$	$T = 0,0183$
Kumar <i>et al.</i> d-S₃₂	$T = 0,8005$	$T = 0,0603$
Ce travail, d-S₃₂	$T = 0,9068$	$T = 0,0603$
Solution exacte	-	$T = 0,0603$

Tableau III.4 : Comparaison des transmissions calculées par différentes méthodes pour la fonction de phase PF 3 avec une incidence diffuse, une épaisseur optique $\tau_\lambda = 2$ et des albédos de diffusion simple $\varpi_\lambda = 1$ (milieu diffusant, cas conservatif) et $\varpi_\lambda = 0$ (milieu absorbant).

Tous ces résultats confirment donc que l'utilisation d'approximations de la fonction de phase par des polynômes de Legendre qu'utilisent la totalité des auteurs du domaine peut conduire à des écarts très significatifs par rapport à la valeur exacte. Ce problème provient du fait, déjà évoqué au chapitre précédent, que l'approximation de la fonction de phase par ces méthodes, bien que contrainte et rigoureuse pour $\Theta = 0$ et π , et correcte pour les valeurs de Θ supérieures à $\pi/2$ (qui sont généralement peu sensibles à l'erreur car très faibles), est toujours médiocre pour les angles faibles, lorsque la valeur de la fonction est grande, nécessitant plus de précision. Pour s'en convaincre, il suffit de vérifier les valeurs de fraction rétro diffusée b_2 et de paramètre d'asymétrie g données par Mengüç et Viskanta (1983) pour leur trois fonctions de phase (tableau III.5).

	PF 1	PF 2	PF 3
Mengüç et Viskanta (1983)	$b_2 = 0,345$ $g = 0,06$	$b_2 = 0,075$ $g = 0,57$	$b_2 = 0,039$ $g = 0,75$
Code Lorenz-Mie développé au chap. 2	$b_2 = 0,345$ $g = 0,2146$	$b_2 = 0,075$ $g = 0,7731$	$b_2 = 0,039$ $g = 0,8676$
Code T-matrice Mishchenko et Travis (1998)	$g = 0,2146$	$g = 0,7731$	$g = 0,8676$

Tableau III.5 : Valeurs des fractions rétro diffusées b_2 et des paramètres d'asymétrie g pour chaque fonction de phase considérée par Mengüç et Viskanta (1983). Les valeurs obtenues par ces auteurs à partir d'approximations des fonctions de phase par polynômes de Legendre sont comparées aux valeurs exactes calculées par notre propre code Lorenz-Mie (voir chap. 2) et qui sont confirmées par un code indépendant utilisant la méthode T-matrice (Mishchenko et Travis, 1998, voir chap. 2).

On constate bien que les valeurs des fractions rétro diffusées b_2 qui caractérisent les angles entre $\pi/2$ et π calculées par approximation sont en parfait accord avec nos valeurs exactes. À l'opposé, les valeurs de g qui correspondent à une moyenne sur toutes les directions (et qui sont très sensibles aux petits angles) diffèrent fortement des valeurs réelles (confirmées par ailleurs avec quatre chiffres significatifs par le code T-matrice) et traduisent une forte surestimation de la diffusion angulaire, ce qui corrobore les écarts obtenus sur les transmissions. La preuve qu'il s'agit bien là du principal problème peut être apportée si l'on remarque ci dessus que les résultats approchés des transmissions du tableau III.3 ont donc été obtenus avec un paramètre d'asymétrie $g = 0,75$. On peut alors rechercher une fonction de phase qui donnerait rigoureusement, avec notre code, un tel paramètre de taille ; par exemple on constate que c'est le cas en prenant l'indice de réfraction relatif de PF 2 et un paramètre de taille $x = 3,58$. Le tableau III.6 montre ainsi qu'avec une telle fonction de phase, les résultats de transmissions que nous trouvons sont bien quasiment identiques à ceux donnés par Mengüç et

Viskanta (1983) et Kumar *et al.* (1990). En effet, l'écart obtenu n'est pas significatif car il est possible d'obtenir le même paramètre d'asymétrie g (qui est une grandeur intégrale) avec des fonctions de phases légèrement différentes, notamment pour les directions imposées par la quadrature.

	$\tau_\lambda = 0,1$	$\tau_\lambda = 2$	$\tau_\lambda = 10$
Mengüç et Viskanta F₉	$T = 0,9486$	$T = 0,4303$	$T = 0,0245$
Kumar <i>et al.</i> d-S₃₂	$T = 0,9490$	$T = 0,4304$	$T = 0,0246$
Ce travail, d-S₃₂ (*)	$T = 0,9471$	$T = 0,4273$	$T = 0,0221$

Tableau III.6 : Comparaison des transmissions calculées par différentes méthodes en fonction de l'épaisseur optique τ_λ pour la fonction de phase PF 3 avec une incidence diffuse et un albédo de diffusion simple $\varpi_\lambda = 0,8$ (les deux premières lignes sont identiques au tableau III.3).

(*) pour notre méthode, la fonction de phase a été choisie arbitrairement (PF 2 avec $x = 3,58$) de façon à avoir un paramètre d'asymétrie $g = 0,75$ simulant la fonction de phase PF 3 lissée par polynômes de Legendre, en accord avec les résultats des autres auteurs.

En conclusion de ce paragraphe, on retiendra un certain nombre d'éléments fondamentaux pour la poursuite de ce travail :

- Lorsque l'on travaille avec des particules sphériques, la méthode à deux flux semble correcte jusqu'à des épaisseurs optiques de $\tau_\lambda = 2$ environ, si le rayonnement incident est diffus. Nous verrons plus loin que dans le cas d'un rayonnement collimaté avec fonction de phase anisotrope, cette méthode est utilisable dans un domaine encore plus large ; par contre il sera également mis en évidence que dans le cas de particules asphériques le domaine de validité se restreint.
- Les exemples de particules sphériques discutés ici, imposés par la littérature, conduisent à des milieux peu diffusants si bien que l'augmentation de l'ordre de la méthode à $N = 64$ ou 96 (résultats non montrés) s'avère inutile pour la précision finale, excepté dans certains cas difficiles pour le calcul des réflexions (très faibles dans ces cas). On verra ultérieurement que pour des particules asphériques qui diffusent plus fortement le rayonnement, l'utilisation d'ordres très élevés pourra apporter un net gain de précision, y compris sur les calculs de la transmission ou des profils.
- Les soi-disant méthodes de références qui utilisent toutes des fonctions de phases simplifiées ou au mieux approchées par des polynômes de Legendre, négligeant ainsi les propriétés radiatives des particules, peuvent en réalité conduire à des écarts très importants avec les valeurs réelles. En effet, nous avons déjà mentionné que l'utilisation de fonctions de phase de sphères est très favorable aux comparaisons effectuées dans ce paragraphe. Les mêmes comparaisons, réalisées par exemple avec des cylindres, ou toute particule d'élongation notable, conduiraient à des écarts beaucoup plus grands encore. De plus, les épaisseurs optiques considérées dans cette partie (inférieures à $\tau_\lambda = 10$) restent très en deçà de celles qu'il est nécessaire d'atteindre dans les photobioréacteurs. Il y a donc une certaine ironie à publier quantités d'articles (sur ces vingt dernières années) qui vantent les mérites de telle ou telle méthode numérique, mais dont l'utilisation peut conduire à des écarts considérables (un facteur 2 ou 3 pour des épaisseurs optiques moyennes et jusqu'à 10 pour des épaisseurs élevées) par rapport à la valeur réelle (expérimentale ou calculée) par négligence des propriétés radiatives des particules !

En l'état actuel de nos connaissances et jusqu'à preuve du contraire, nous avons démontré que seule la méthode avec fonction de phase exacte présentée plus haut peut tenir lieu de solution de référence exacte pour la résolution monodimensionnelle de l'ETR, sous réserve que le type de particules considéré rentre dans le cadre des approximations développées au chapitre 2. Cette conclusion est importante si l'on envisage (voir paragraphe 3) de valider des propriétés optiques et radiatives de particules par des mesures de transmission en diffusion multiple.

2.3.2.2- Coordonnées Cylindriques

Les problèmes liés à la résolution monodimensionnelle de l'ETR en coordonnées curvilignes ont été évoqués dans la partie concernant la méthode à deux flux. La généralisation des solutions apportées, compatibles avec le bilan local d'énergie rayonnante (l'intégrale de l'ETR sur toutes les directions) nécessite en préalable une présentation différente du problème en coordonnées cartésiennes avant d'étendre la méthode aux coordonnées cylindriques. Cette nouvelle approche se doit en outre d'adopter une formulation matricielle compatible avec l'utilisation d'un solveur de Matlab® particulièrement bien adapté pour la généralisation envisagée.

Généralisation de la Méthode de Résolution d-S_N Monodimensionnelle en Coordonnées Cartésiennes

La forme générale de l'ETR monodimensionnelle sans émission a déjà été établie (éq. III.2.61) en préambule à l'explication de la méthode de résolution d-S_N, en définissant l'épaisseur optique $\tau_\lambda = (a_\lambda + \sigma_\lambda) x$. Cette équation peut être mise sous une forme matricielle différente de celle déjà présentée (éq. III.2.63) en introduisant, en plus de la matrice de fonction de phase **P**, deux matrices diagonales ($N \times N$) contenant l'une les ordonnées μ_i (matrice **M**) et l'autre les poids w_i de la quadrature (matrice **W**). Les N équations discrétisées de l'ETR se mettent alors sous la forme générale :

$$\mathbf{M} \frac{d\mathbf{i}}{d\tau_\lambda} = -\mathbf{i} + \frac{\varpi_\lambda}{2} \mathbf{P} \mathbf{W} \mathbf{i} \quad (\text{III.2.71})$$

De même, le bilan local de la phase photonique (éq. III.1.4), en régime stationnaire et sans émission, prend ici la forme suivante :

$$\text{div } \vec{q}_\lambda = \frac{dq_{x,\lambda}}{dx} = -\mathcal{A}_\lambda = 2\pi \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^N I_{i,\lambda} w_i \mu_i = -2\pi a_\lambda \sum_{i=1}^N I_{i,\lambda} w_i \quad (\text{III.2.72})$$

Une fois normalisée en introduisant l'épaisseur optique et en utilisant un vecteur unitaire **o**, il est aussi possible de mettre ce bilan sous forme matricielle :

$$\mathbf{o}^T \mathbf{M} \mathbf{W} \frac{d\mathbf{i}}{d\tau_\lambda} = -(1 - \varpi_\lambda) \mathbf{o}^T \mathbf{W} \mathbf{i} \quad (\text{III.2.73})$$

Ce bilan d'énergie devant être vérifié dans tout système de coordonnées, indépendamment d'un changement de base, on préférera alors calculer le vecteur inconnu **i** à partir des ($N-1$) équations du type (III.2.71) et du bilan (III.2.73) qui remplit le dernier degré de liberté. Cette approche que nous avons déjà mentionnée à plusieurs reprises permet de travailler sans violer le bilan d'énergie local ; elle ne présente pas d'intérêt en coordonnées cartésiennes par rapport à l'approche du paragraphe précédent car l'éq. (III.2.73) apparaît alors comme une équation colinéaire aux N équations (III.2.71) (justifiant *de facto* l'intérêt et la simplicité de cette méthode dans ce cas !) mais permettra de généraliser la méthode en coordonnées curvilignes pour lesquelles ce n'est plus le cas. L'un quelconque des termes $dI_{k,\lambda}/d\tau_\lambda$ peut donc être obtenu en soustrayant la combinaison linéaire des ($N-1$) équations (III.2.71) au bilan (III.2.73), et en divisant par le scalaire $w_k \mu_k$, ce qui donne :

$$\frac{dI_{k,\lambda}}{d\tau_\lambda} = \frac{\left[\frac{d}{d\tau_\lambda} \left(\sum_{i=1}^N I_{i,\lambda} w_i \mu_i \right) - \sum_{i \neq k}^N w_i \mu_i \frac{dI_{i,\lambda}}{d\tau_\lambda} \right]}{w_k \mu_k} = \frac{\left[-(1 - \varpi_\lambda) \sum_{i=1}^N w_i I_{i,\lambda} + \sum_{i \neq k}^N w_i I_{i,\lambda} - \frac{\varpi_\lambda}{2} \sum_{i \neq k}^N w_i \sum_{j=1}^N P_{ij} w_j I_{j,\lambda} \right]}{w_k \mu_k} \quad (\text{III.2.74})$$

On obtient donc un système qui comporte ($N-1$) équations identiques dites lignes de liaison, et une ligne de contrainte correspondant à la $k^{\text{ième}}$ équation ci-dessus. Bien évidemment, la ligne de contrainte peut occuper chacune des N positions du système et on a donc N matrices système. En moyennant toutes les combinaisons, on obtient finalement un système de N équations identiques qui pourra être résolu à l'aide d'un solveur approprié sous la forme :

$$\frac{d\mathbf{i}}{d\tau_\lambda} = \frac{\mathbf{M}^{-1}}{N} \left[(N-1) \left(-\mathbf{D} + \frac{\varpi_\lambda}{2} \mathbf{P}\mathbf{W} \right) \mathbf{i} - (1-\varpi_\lambda) \mathbf{i} \right] \quad (\text{III.2.75})$$

où l'on a introduit le delta de Kronecker $\mathbf{D} = \delta_{ij}$.

On montre aisément qu'avec les mêmes conditions aux limites, le système (III.2.75) conduit aux mêmes solutions que (III.2.63-66), bien que sous une forme matricielle plus compliquée. Cela est dû au fait qu'en coordonnées cartésiennes (uniquement), l'équation de contrainte est implicite puisqu'elle représente la somme des N équations de liaison, ce qui *a posteriori* apparaît comme une limitation de la méthode aux ordonnées discrètes telle que présentée classiquement en géométrie rectangulaire (Siegel et Howell, 2002). La généralisation à laquelle nous venons de nous livrer présente donc deux intérêts : elle permet tout d'abord d'envisager une extension aux coordonnées curvilignes (c'est le but avoué), et d'autre part, sa formulation matricielle complète, particulièrement adaptée à Matlab® la rend en fait plus rapide. En effet, nous avons constaté que sous la forme (III.2.75) en utilisant la routine `bvp4c` (basée sur une méthode de relaxation associée à une résolution par différences finies et collocation), les temps calcul apparaissent environ dix fois plus rapides qu'avec MUSL, et sont également indépendants des valeurs de ϖ_λ et τ_λ . De plus, ces temps calcul augmentent beaucoup moins vite en fonction de l'ordre de la quadrature (entre d-S₃₂ et d-S₉₆, on n'observe qu'une augmentation d'un facteur 20 au lieu de 120) ou du nombre de points, alors même que ce dernier problème peut créer des dépassements de capacité avec MUSL.

Extension de la Méthode de Résolution d-S_N Monodimensionnelle en Coordonnées Cylindriques

La généralisation précédente en coordonnées cartésiennes peut maintenant s'appliquer facilement en coordonnées cylindriques. En effet, sous réserve d'utiliser le changement de repère défini au paragraphe 2.1, et en posant alors $\tau_\lambda = (a_\lambda + \sigma_\lambda) r$, on obtient l'ETR monodimensionnelle cylindrique discrétisée sous la même forme que (III.2.71). Le changement provient alors du bilan local d'énergie rayonnante qui s'écrit en coordonnées cylindriques :

$$\text{div } \vec{q}_\lambda = \frac{dq_{r,\lambda}}{dr} + \frac{q_{r,\lambda}}{r} = -\mathcal{A}_\lambda = -a_\lambda G_\lambda \quad (\text{III.2.76})$$

soit en coordonnées réduites et sous forme discrétisée matricielle :

$$\mathbf{o}^T \mathbf{M} \mathbf{W} \frac{d\mathbf{i}}{d\tau_\lambda} = -(1-\varpi_\lambda) \mathbf{o}^T \mathbf{W} \mathbf{i} - \frac{\mathbf{o}^T \mathbf{M} \mathbf{W} \mathbf{i}}{\tau_\lambda} \quad (\text{III.2.77})$$

faisant ainsi apparaître un terme singulier propre aux problèmes à symétrie cylindrique et sphérique. Ce terme se retrouve alors dans le système final de N équations identiques moyennées sous la forme :

$$\frac{d\mathbf{i}}{d\tau_\lambda} = \frac{\mathbf{M}^{-1}}{N} \left[(N-1) \left(-\mathbf{D} + \frac{\varpi_\lambda}{2} \mathbf{P}\mathbf{W} \right) \mathbf{i} - (1-\varpi_\lambda) \mathbf{i} \right] - \frac{\mathbf{i}}{N\tau_\lambda} \quad (\text{III.2.78})$$

Ce système peut être résolu sans difficulté par la routine `bvp4c` avec la même efficacité qu'en coordonnées cartésiennes en indiquant qu'il existe un terme singulier $\mathbf{i}/N\tau_\lambda$. Les conditions aux limites peuvent être données à la paroi τ_R sous la forme de (III.2.66) pour les M valeurs négatives de μ ; les M valeurs positives étant définies par la nullité du flux en $\tau=0$, imposée par le problème physique traité :

$$\begin{aligned} I(\tau_R, -\mu) &= F_R(-\mu) + \varepsilon I^\varepsilon(T_R) + I_{R,c} \delta(\mu - \mu_{R,c}) + \rho_R^d I(\tau_R, \mu) + \frac{\rho_R^d}{\pi} 2\pi \int_{\mu'=0}^1 I(\tau_R, \mu) \mu' d\mu' \\ I(0, \mu) &= I(0, -\mu) \end{aligned} \quad (\text{III.2.79})$$

Les densités de flux et l'irradiance sont enfin calculées à partir de chaque vecteur \mathbf{i} par les relations (III.2.67) qui se généralisent en coordonnées curvilignes grâce au changement de variable opéré.

2.4- Méthodes Numériques en Deux ou Trois Dimensions

La résolution numérique de l'ETR en deux ou trois dimensions est un problème d'une grande complexité, faisant appel à beaucoup de capacité calcul, surtout si l'on envisage, comme c'est toujours le cas ici, de travailler avec des propriétés radiatives exactes. De nombreuses méthodes ont malgré tout été développées dans la littérature (Duderstadt et Martin, 1979 ; Siegel et Howell, 2002), le plus souvent avec l'hypothèse d'une fonction de phase isotrope. Ce paragraphe a pour objet de faire très brièvement le point sur les méthodes existantes (on consultera les références précédentes pour plus de détails) pour expliquer le choix que nous avons fait de développer une nouvelle approche. Cette dernière sera alors détaillée et commentée.

2.4.1- Généralités

Le fait d'abandonner une description monodimensionnelle pour tenir compte de deux ou trois dimensions d'espace, lorsque la géométrie ou les conditions aux limites l'imposent, ajoute une complexité importante au problème de résolution de l'ETR qui est quasiment la même dans les deux cas (que nous ne différencierons donc pas) ; seul le temps calcul étant directement affecté par ce choix.

A ce niveau de complexité, une méthode relativement simple à programmer et qui est largement utilisée pour des résolutions tridimensionnelles est la méthode de Monte Carlo (Siegel et Howell, 2002). Elle a d'ailleurs été utilisée originellement dans le domaine des photo(bio)réacteurs par Spadoni *et al.* (1978) et Aiba (1982), et beaucoup plus récemment par Csogör *et al.* (2001). Son défaut majeur vient du fait que, comme toute méthode stochastique, sa relative lenteur oblige à un compromis sur la précision finale des résultats. Elle n'en reste pas moins très largement employée dans le cas de résolutions tridimensionnelles.

Concernant les méthodes déterministes, nous avons déjà indiqué plus haut qu'il en existait deux catégories, essentiellement en relation avec le choix de l'utilisation de la solution formelle ou de la forme différentielle de l'ETR. Nous ne reviendrons pas ici sur les inconvénients des méthodes d'approximation de solution qui ont été brièvement discutés au paragraphe 1.2 ; l'utilisation de la solution formelle de l'ETR présente néanmoins un certain nombre d'avantages en coordonnées curvilignes, d'où son utilisation fréquente pour ces géométries. Cette approche ne permet pas néanmoins de travailler avec les propriétés radiatives réelles des particules et nous l'avons abandonnée. Il est par contre possible d'envisager des méthodes d'approximation d'équations en plusieurs dimensions. En particulier, la méthode aux ordonnées discrètes reste encore utilisée dans ces conditions, que ce soit en deux dimensions rectangulaires (Fiveland, 1984 ; Kim et Lee, 1989) ou cylindriques (Jamaluddin et Smith, 1988 ; Jendoubi *et al.*, 1993 ; Ou et Wu, 2002), voire plus rarement en trois dimensions (Fiveland, 1988). Des problèmes spécifiques peuvent alors apparaître comme des effets de raies, liés par exemple aux discontinuités imposées par les conditions aux limites, et d'autres techniques sont souvent développées en trois dimensions, issues par exemple de méthodes de mécanique des fluides, comme récemment des méthodes de volumes finis FVM (Kim et Huh, 2000 ; Siegel et Howell, 2002).

Finalement, un bon compromis permettant d'aborder des problèmes tridimensionnels avec rapidité et précision en figeant les directions angulaires *a priori*, autorisant ainsi comme pour la méthode S_N en une dimension un traitement exact de la fonction de phase, est fourni par les méthodes d'éléments finis FEM (Siegel et Howell, 2002). C'est cette dernière approche que nous avons retenue, en accord avec le laboratoire d'analyse numérique de l'Université Pierre et Marie Curie qui nous a aidé dans la mise au point du code Fortran que nous allons maintenant présenter. Ce choix est d'ailleurs conforté *a posteriori* dans la mesure où il est maintenant possible d'envisager l'utilisation de logiciels commerciaux particulièrement bien adaptés à ces méthodes comme COMSOL®.

2.4.2- Maillage Tridimensionnel par une Méthode d'Éléments Finis (FEM)

Comme c'est le cas dans la plupart des articles de la littérature, nous avons tout d'abord cherché à mettre au point un algorithme efficace de maillage tridimensionnel d'un réacteur de géométrie quelconque en considérant dans un premier temps une fonction de phase isotrope pour le champ de radiation monochromatique. Nous reviendrons par la suite sur les possibilités d'extension à une fonction de phase anisotrope et sur les gains de temps calcul qui peuvent être obtenus par vectorisation de l'algorithme, lorsque l'on travaille avec un nombre important de longueurs d'ondes du domaine visible.

2.4.2.1- Rayonnement Monochromatique et Isotrope

Les formes tridimensionnelles quasi stationnaires de l'ETR données par les équations (III.1.5) ou (III.1.10) correspondent maintenant au problème numérique à résoudre, c'est-à-dire pour un rayonnement isotrope de longueur d'onde λ :

$$\frac{dI_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega}, t)}{ds} = \vec{\Omega} \cdot \vec{\text{grad}} I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega}, t) = -(a_\lambda + \sigma_\lambda) I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega}, t) + \frac{\sigma_\lambda}{4\pi} \iint_{4\pi} I_\lambda(\vec{r}, \vec{\Omega}', t) d\Omega' \quad (\text{III.2.80})$$

dans laquelle le temps t n'intervient que dans un procédé instationnaire où les propriétés radiatives du milieu varient (lentement) dans le temps. Quelle que soit la géométrie de réacteur considérée, on construira un maillage en coordonnées cartésiennes et l'on doit donc se baser sur les définitions des repères fixe et mobile données sur la figure III.1. En conséquence, le vecteur unitaire $\vec{\Omega}$ est tel que défini par les cosinus directeurs de l'opérateur du tableau III.1 en coordonnées cartésiennes :

$$\vec{\Omega} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad \theta \in [0, \pi] \text{ et } \phi \in [0, 2\pi[\quad (\text{III.2.81})$$

Le problème considéré pose au niveau de la discrétisation deux problèmes distincts. Tout d'abord, **la discrétisation angulaire**, c'est-à-dire les valeurs prises par θ et ϕ . En effet, concernant θ , il est possible de subdiviser l'intervalle $[0, \pi]$ en N intervalles valant chacun π/N correspondant au vecteur :

$$\theta_0 = 0, \theta_1 = \frac{\pi}{N}, \theta_2 = \frac{2\pi}{N}, \dots, \theta_{N-1} = \frac{(N-1)\pi}{N}, \theta_N = \pi, \text{ soit } (N+1) \text{ valeurs distinctes.}$$

En prenant le même pas pour ϕ , on obtient les valeurs discrètes suivantes sur $[0, 2\pi[$:

$$\phi_0 = 0, \phi_1 = \frac{\pi}{N}, \dots, \phi_N = \pi, \phi_{N+1} = \frac{(N+1)\pi}{N}, \dots, \phi_{2N-1} = 2\pi - \frac{\pi}{N}, \text{ ce qui donne } 2N \text{ valeurs.}$$

Ainsi, en posant $\vec{\Omega} = \vec{\Omega}_{ij} = \vec{\Omega}(\theta_i, \phi_j)$ on a discrétisé $\vec{\Omega}$ en $2N(N+1)$ valeurs. Le choix de la valeur de N sera déterminé par un compromis entre deux conditions contradictoires ; en effet, sa valeur doit être suffisamment élevée pour éviter des effets de raies (c'est-à-dire des oscillations dans les valeurs du flux) et rendre compte de variations brutales (de la fonction de phase à terme !), et suffisamment petit pour générer un nombre de variables compatible avec des temps calcul acceptables. En effet, dans le cas d'un schéma implicite, en choisissant pour la discrétisation spatiale $M_x \times M_y \times M_z$ points de maillage, on aura un nombre de variables environ égal à $M^3 \times 2N^2$, soit par exemple avec un maillage pourtant assez lâche $M = N = 10$, 200000 variables à calculer ! Notre choix s'est finalement porté sur $N = 8$, ce qui permet d'avoir 144 directions différentes pour caractériser le champ d'irradiance en chaque point de maillage. Cette discrétisation angulaire permet alors d'exprimer le terme intégral de l'ETR sous la forme :

$$\iint_{4\pi} I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{\Omega}') d\Omega' = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{\Omega}(\theta', \phi')) \sin \theta d\theta d\phi \cong \left(\frac{\pi}{N}\right)^2 \sum_{i=0}^N \sin \theta_i \sum_{j=0}^{2N-1} I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{\Omega}_{ij}) = \left(\frac{\pi}{N}\right)^2 \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^{2N-1} \sin \theta_i I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{\Omega}_{ij}) \quad (\text{III.2.82})$$

Remarquons que cette discrétisation, qui consiste à prendre une quadrature telle que $w_{ij} = \pi/N$, correspond à une quadrature de Fiveland (Fiveland, 1987) largement utilisée en deux ou trois dimensions.

La discrétisation spatiale de l'ETR pose également un problème majeur car les schémas implicites utilisés classiquement dans les méthodes d'éléments finis conduiraient ici à des matrices de très grande taille ($144 \times N_x \times N_y \times N_z$), bien que très creuses. Il est donc préférable de rechercher un schéma explicite et en remarquant que l'opérateur directionnel de l'ETR n'est rien d'autre que la dérivée le long de sa caractéristique, on est amené à utiliser judicieusement l'algorithme de la courbe caractéristique proposé par Pironneau (1989). Celui-ci consiste à proposer l'approximation de discrétisation suivante :

$$\frac{dI_{\lambda}(\vec{r}, \vec{\Omega})}{ds} \cong \frac{I_{\lambda}(\vec{r}^{n+1}, \vec{\Omega}) - I_{\lambda}(\vec{r}^n, \vec{\Omega})}{\Delta s} \quad (\text{III.2.83})$$

où \vec{r}^n est un point se trouvant à l'intérieur du domaine dont la position est déterminée par $\vec{r}^{n+1} = \vec{r}^n + \Delta s \vec{\Omega}$, soit $\vec{r}^n = \vec{r}^{n+1} - \Delta s \vec{\Omega}$. Le point \vec{r}^n n'est pas un point du maillage car Δs est inférieur au plus petit pas du maillage. La valeur de $I_{\lambda}(\vec{r}^n, \vec{\Omega})$ sera donc interpolée par les valeurs des nœuds avoisinant, ces valeurs étant celles de l'itération précédente.

En tenant compte des deux discrétisations, on obtient en posant :

$$I_{ij,\lambda}(\vec{r}) = I_{\lambda}(\vec{r}, \vec{\Omega}(\theta_i, \phi_j)) \quad \text{avec } i = 0, \dots, N \quad \text{et } j = 0, \dots, 2N-1$$

la relation :

$$\frac{I_{ij,\lambda}(\vec{r}^{n+1}) - I_{ij,\lambda}(\vec{r}^n)}{\Delta s} + (a_{\lambda} + \sigma_{\lambda}) I_{ij,\lambda}(\vec{r}^{n+1}) = \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \left(\frac{\pi}{N}\right)^2 \sum_{p=0}^N \sum_{q=0}^{2N-1} \sin \theta_p I_{pq,\lambda}(\vec{r}^n) \quad (\text{III.2.84})$$

On en déduit alors aisément le schéma explicite final en remarquant que $\sin 0 = \sin \pi = 0$, et avec $N = 8$:

$$\boxed{I_{ij,\lambda}(\vec{r}^{n+1}) = \frac{1}{1 + (a_{\lambda} + \sigma_{\lambda}) \Delta s} \left[I_{ij,\lambda}(\vec{r}^n) + \frac{\sigma_{\lambda} \pi}{4N^2} \Delta s \sum_{p=1}^7 \sum_{q=0}^{15} \sin \theta_p I_{pq,\lambda}(\vec{r}^n) \right]} \quad (\text{III.2.85})$$

avec $i = 0, 1, \dots, 8$ et $j = 0, 1, \dots, 15$

Le photoréacteur cylindrique pilote du laboratoire (5 L utiles, 8 cm de rayon) a été maillé selon cet algorithme (Cornet *et al.*, 1994). Le compromis entre nombre de points de maillage et temps calcul s'est arrêté sur un choix de 6 couches de 154 points chacune, soit pour 144 directions angulaires, un total de 133000 valeurs à calculer (la position des points n'est pas régulièrement espacée, mais le maillage est plus serré près des parois, là où l'atténuation est la plus forte lors des concentrations élevées). Sachant que pour calculer $I_{ij,\lambda}(\vec{r}^{n+1})$ on a besoin de calculer $I_{ij,\lambda}(\vec{r}^n)$ et les 144 valeurs de $I_{pq,\lambda}(\vec{r}^n)$, il faudra accéder, en tenant compte d'un choix à 8 interpolations, à 1200 valeurs pour calculer une seule des précédentes. Ainsi, avec les caractéristiques choisies pour mailler notre photoréacteur en trois dimensions, on doit mettre en œuvre environ 160 millions de variables à chaque itération, jusqu'à convergence de l'algorithme, et ceci pour une seule longueur d'onde ! Cette estimation illustre bien le problème de temps calcul auquel on est confronté, surtout si l'on souhaite travailler avec un certain nombre de fréquences du spectre visible. On dispose cependant d'un algorithme rapide et précis, d'ailleurs Van Noort *et al.* (2002) ont utilisé récemment un schéma explicite équivalent, à partir de la solution formelle de l'ETR pour un problème sans diffusion mais avec émission loin de l'équilibre thermodynamique local. Remarquons que le maillage précédent demande de connaître les conditions aux limites en 192 points frontière et en 72 directions pour chacun, ce qui explique l'intérêt de développer les modèles d'émission de lampes déjà évoqués.

Deux autres photoréacteurs rectangulaires (respectivement de 1 et 4 L de volume utile) qui ont servi à des études préliminaires ont également été maillés (Cornet *et al.*, 1994) ; ils mettent cependant en jeu un nombre de variables plus faible.

2.4.2.2- Vectorisation Multifréquences et Temps Calcul

Comme nous venons de l'évoquer, l'algorithme utilisé pour le maillage tridimensionnel de photoréacteurs nécessite une puissance de calcul importante. Nous avons donné un aperçu du nombre de variables mises en jeu à chaque itération du calcul, et ceci pour une seule longueur d'onde. En réalité, pour les applications envisagées concernant la totalité du spectre visible, il est nécessaire de pouvoir travailler avec des propriétés radiatives qui varient fortement en fréquence (voir chap. 2). Le nombre de fréquences choisies peut varier d'une quarantaine à 400 en fonction de la précision finale désirée.

La version scalaire précédente doit donc être modifiée pour intégrer le vecteur des fréquences $\lambda \in [350 - 750 \text{ nm}]$; ainsi le nombre de variables mises en jeu augmente considérablement dans cette configuration. Cependant, comme le calcul est rigoureusement le même pour chaque longueur d'onde (seules les propriétés radiatives changent), on se trouve dans une configuration idéale pour l'utilisation d'un calculateur vectoriel. Nous avons donc développé une version vectorielle des codes de calcul qui doit permettre un important gain de temps.

Toutes les exécutions concernant le maillage des photoréacteurs par éléments finis ont été menées au centre de calcul électronique d'Orsay. La version scalaire du code utilisait un supercalculateur IBM et la version vectorielle un supercalculateur SIEMENS VP. Nous avons montré que l'utilisation d'une version vectorisée permettait de gagner un facteur 5 pour $N = 48$ fréquences, et un facteur 7 pour $N = 128$ fréquences, par rapport à la version scalaire, ce qui est considéré comme un excellent résultat.

L'utilisation de ces moyens calcul importants adaptés au code d'éléments finis développé a permis de rendre possible des simulations du photobioréacteur, soit en régime permanent, soit en régime dynamique, par couplage du maillage avec un algorithme de résolution de systèmes d'équations différentielles ordinaires (Cornet *et al.*, 1994).

2.4.2.3- Généralisation à une Fonction de Phase Quelconque

Le deuxième point restrictif de l'algorithme qui vient d'être décrit concerne l'hypothèse préliminaire d'un champ de radiation isotrope qui a permis de s'affranchir de la fonction de phase dans l'équation (III.2.71). En effet, il a déjà été largement évoqué dans ce document le fait que cette hypothèse n'était absolument pas valable pour les applications envisagées. Il est donc nécessaire de faire évoluer ce travail vers la prise en considération de la fonction de phase réelle de chaque micro-organisme, tel que nous l'avons fait dans le cadre de l'approximation monodimensionnelle. Cette évolution qui est actuellement en cours ne pose *a priori* aucun problème puisque comme nous l'annoncions en préambule de cette partie, la méthode d'éléments finis retenue ici permet de fixer les 144 directions angulaires prises par le vecteur $\vec{\Omega}$ une fois pour toute (discretisation de Fiveland), ce qui répond parfaitement aux critères déjà évoqués pour l'utilisation des propriétés radiatives exactes. Il est donc assez facile de généraliser la relation du schéma explicite (III.2.85) à une fonction de phase quelconque, en accord avec l'éq. (III.1.5) par :

$$I_{ij,\lambda}(\vec{r}^{n+1}) = \frac{1}{1 + (a_\lambda + \sigma_\lambda) \Delta s} \left[I_{ij,\lambda}(\vec{r}^n) + \frac{\sigma_\lambda \pi}{4N^2} \Delta s \sum_{p=1}^7 \sum_{q=0}^{15} \sin \theta_p P_{pq} I_{pq,\lambda}(\vec{r}^n) \right] \quad (\text{III.2.86})$$

avec $i = 0, 1, \dots, 8$ et $j = 0, 1, \dots, 15$

dans laquelle la matrice fonction de phase \mathbf{P} est calculée en accord avec (III.2.68) et (III.2.1) à partir de :

$$p_\lambda(\theta_i, \theta_p, \phi_j, \phi_q) = \mathbf{P} = P_{pq} = p_\lambda \left[\Theta_{pq} = \cos^{-1}(\cos \theta_i \cos \theta_p + \sin \theta_i \sin \theta_p \cos(\phi_j - \phi_q)) \right] \quad (\text{III.2.87})$$

Dans la mesure où il a déjà été précisé que la théorie de Lorenz-Mie fournit bien directement les valeurs nécessaires ci-dessus, il n'y a donc aucune difficulté particulière, comme pour le cas monodimensionnel, à calculer la matrice \mathbf{P} (144×144) à partir des relations issues du chapitre 2. De la même façon que discuté plus haut, il n'est nécessaire que de calculer 5256 valeurs sur les 20736 de la matrice, les autres étant déduites après normalisation et règles de symétrie selon l'algorithme détaillé au paragraphe 2.3.2.1. La seule difficulté supplémentaire réside dans le temps calcul nécessaire pour obtenir la matrice \mathbf{P} , mais ce calcul étant fait une fois pour toute par un code spécifique, on peut penser que les temps calculs propres au maillage lui-même ne devraient pas être significativement affectés.

3- Mise en Œuvre pour la Validation des Propriétés Optiques et Radiatives de Micro-organismes

Ce paragraphe a pour but de montrer comment il est possible d'utiliser la théorie qui a été développée à la fois au chapitre 2 (calcul des propriétés optiques et radiatives), mais également dans le paragraphe précédent (calcul exact des transmissions et réflexions en configuration monodimensionnelle notamment) pour exploiter des mesures expérimentales obtenues avec un banc optique de haute précision, couplé à une sphère d'intégration. Après une brève présentation du matériel utilisé, nous montrerons tout d'abord comment il est possible d'obtenir les propriétés optiques d'un micro-organisme diélectrique modèle (*Saccharomyces cerevisiae*) par méthode inverse, puis nous démontrerons que la méthode prédictive de calcul de la partie imaginaire de l'indice de réfraction de micro-organismes conducteurs (photosynthétiques) par convolution, présentée en fin de chapitre 2, apparaît tout à fait satisfaisante. Insistons à nouveau sur le fait qu'il nous a été impossible de travailler en diffusion simple tel que prévu initialement et décrit en fin de chapitre 2. Ainsi avons-nous décidé de valider les propriétés optiques et radiatives en diffusion multiple, ce qui implique un couplage avec la résolution de l'ETR dans le milieu matériel traversé. Cette démarche nécessite donc d'être certain d'avoir une méthode de résolution rigoureuse fournissant des solutions exactes, et c'est donc ce que nous nous sommes efforcés de démontrer dans le paragraphe précédent. Pour cette raison, les calculs de transmissions qui suivent ont tous été menés avec une méthode aux ordonnées discrètes d-S₉₆ d'ordre élevé assurant un maximum de précision dans tous les cas, au détriment du temps calcul bien évidemment. Rappelons en effet que le calcul final d'une valeur de transmission nécessite au préalable dans ce cas le calcul de la matrice **P** (96×96) et celui des sections efficaces d'absorption et de diffusion, en tenant compte ou non de la distribution de taille des micro-organismes.

3.1- Spectrophotométrie et Sphère d'Intégration

D'une façon générale, la mesure de transmissions ou de réflexions vraies d'échantillons diffusants induit une certaine complexité expérimentale. Il est bien connu en effet (Shibata, 1958) que les spectrophotomètres, aussi bons soient-ils, ne fournissent des mesures exactes que pour des échantillons absorbants. Si l'on doit se débrouiller avec ce type d'appareil, on peut utiliser la méthode des lames opalines (Shibata, 1958) qui consiste à diffuser artificiellement, mais très efficacement les faisceaux de mesure et de référence, de façon à ce que la diffusion propre de l'échantillon devienne négligeable. La méthode peut être améliorée en intercalant, entre la cuve et la lame, un filtre neutre de transmission environ 10% qui évite de surestimer la mesure par diffusions multiples à l'interface (Shibata, 1958). Néanmoins, cette méthode, que nous avons beaucoup pratiquée au début de nos travaux, et qui consiste à chercher une mesure différentielle fiable dans un bruit de fond très important ne peut donner que des valeurs très approchées des caractéristiques optiques d'échantillons diffusants. Même si cette approche permet de corriger très significativement les mesures directes faites au spectrophotomètre, elle est très loin de fournir des mesures exactes (qui vérifient le bilan d'énergie photonique) ; en tout cas, il n'est pas envisageable de l'utiliser pour nos applications, compte tenu du niveau d'exigence théorique et expérimentale que nous nous sommes fixés. Pour cette raison, nous avons décidé de ne présenter ici aucun des nombreux résultats obtenus par cette méthode sur des micro-organismes variés, et nous ne discuterons que les résultats obtenus avec un appareillage dédié, acquis beaucoup plus récemment au laboratoire.

Le banc optique utilisé pour toutes nos expériences est un prototype développé par la société SAFAS (Monaco) et présenté sur la figure III.6. Il est fabriqué sur la base d'un spectrofluorimètre équipé d'une lampe au xénon de haute énergie permettant d'amener, par l'intermédiaire de fibres optiques, un faisceau incident collimaté (par des lentilles) sur l'échantillon qui se trouve à l'intérieur d'une cuve en quartz spéciale (épaisseurs de 1 ou 10 mm ; largeur et hauteur de 40 mm et volume correspondant de 1,6 ou 16 mL). Le faisceau transmis ou réfléchi est capturé en totalité par une sphère d'intégration de grand diamètre permettant des ports de grande taille de façon à ne perdre aucun photon diffusé par l'échantillon. La sphère Labsphère® utilisée est ce qui se fait de mieux en série pour ce type d'équipement puisqu'elle mesure 152 mm de diamètre interne ; elle est revêtue de spectralon® qui réfléchit plus de 99% du rayonnement ; elle est munie d'un port de commutation pour la mesure

précise de réflexions, et elle est équipée d'un piège permettant de discerner entre la réflexion diffuse ou spéculaire. L'inconvénient majeur d'une telle sphère de haute précision est que même pour un échantillon référence comme de l'eau, elle atténue le rayonnement incident de 5 unités de DO (densité optique), ce qui la rend inutilisable sur la totalité des spectrophotomètres classiques (un bon appareil peut travailler jusqu'à 3 unités de DO). Tout l'intérêt du banc optique développé est qu'il utilise la lampe xénon de haute énergie du fluorimètre, ce qui nous permet de travailler en relatif sur des échantillons présentant une DO propre jusqu'à 3. La performance technologique s'analyse mieux si l'on comprend qu'il nous est donc possible de travailler de façon fiable sur des faisceaux transmis 10^8 fois moins énergétiques que le faisceau incident ! De ce point de vue, nous sommes extrêmement satisfaits des performances du prototype, les seules réserves étant liées d'une part à une gamme de longueur d'onde plus réduite que celle du cahier des charges (l'appareil est limité en énergie à 850 nm au lieu des 1050 nm demandés) ; et d'autre part à un parasitage électronique de ligne de base temporaire qui nous interdit de travailler pour le moment en diffusion simple, comme nous l'avons déjà mentionné.

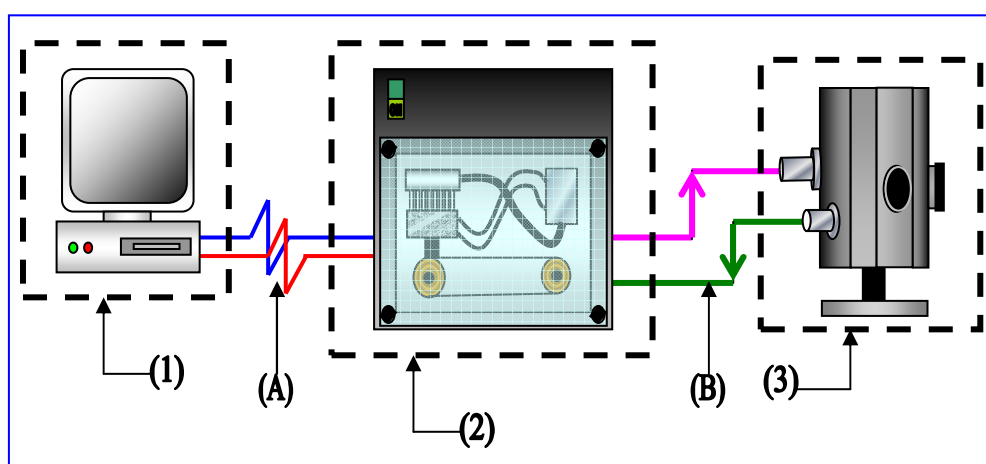


Figure III.6 : Schéma du banc optique couplé à une sphère d'intégration de haute précision :

(1) Acquisition et pilotage par ordinateur ; (A) Liaison RS 232 ; (2) Spectrofluorimètre SAFAS Flx ; (B) Fibres optiques ; (3) Sphère d'intégration Labsphère® de 152 mm.

L'ensemble des résultats de transmissions vraies discutés dans ce paragraphe, ainsi que dans le suivant, ont été obtenus à l'aide de ce dispositif expérimental.

3.2- Exemple d'Obtention de Propriétés Optiques de Micro-organismes Diélectriques par Méthode Inverse

Le premier exemple que nous traitons ici consiste à montrer qu'il est possible, si l'on dispose d'outils théoriques précis, d'obtenir des propriétés optiques de particules (leur indice de réfraction réel ou complexe) par inversion d'une mesure expérimentale (transmission ou réflexion) obtenue à la sphère d'intégration, même en diffusion multiple. Pour éviter toute discussion sur la validité intermédiaire des propriétés radiatives utilisées dans la séquence de calcul, le micro-organisme diélectrique choisi est quasi sphérique en suspension ; il s'agit de la levure de boulanger *Saccharomyces cerevisiae*. Ainsi, toutes les propriétés radiatives nécessaires seront données par la théorie de Lorenz-Mie pour des sphères, largement établie et validée depuis longtemps.

Comme nous le mentionnions en fin de chapitre 2, le développement de méthodes d'inversion directes d'un signal est un domaine en pleine évolution (Bonnet *et al.*, 1999). Cependant, même dans le cas d'une mesure en diffusion simple, cette approche nécessite encore un certain nombre d'améliorations pour être totalement fiable, et dans notre cas de diffusion multiple, il est totalement impossible d'envisager de travailler de la sorte (Balgi *et al.*, 1999 ; Dali *et al.*, 2005). On préférera procéder par une méthode indirecte d'optimisation, et le

problème, non linéarisable, sera résolu par une méthode des moindres carrés itérative de Gauss Newton (Boumahrat et Gourdin, 1983).

Il est bien évident que si l'on cherche uniquement l'indice de réfraction d'une particule diélectrique (réel), ou bien si l'on cherche la partie imaginaire de l'indice de réfraction d'une particule conductrice (complexe) en connaissant sa partie réelle, il suffira d'une seule mesure expérimentale (la transmission par exemple). Par contre, si l'on souhaite obtenir directement l'indice de réfraction complexe, deux mesures expérimentales sont nécessaires (la transmission et la réflexion), et l'on doit gérer le problème d'optimisation à deux paramètres.

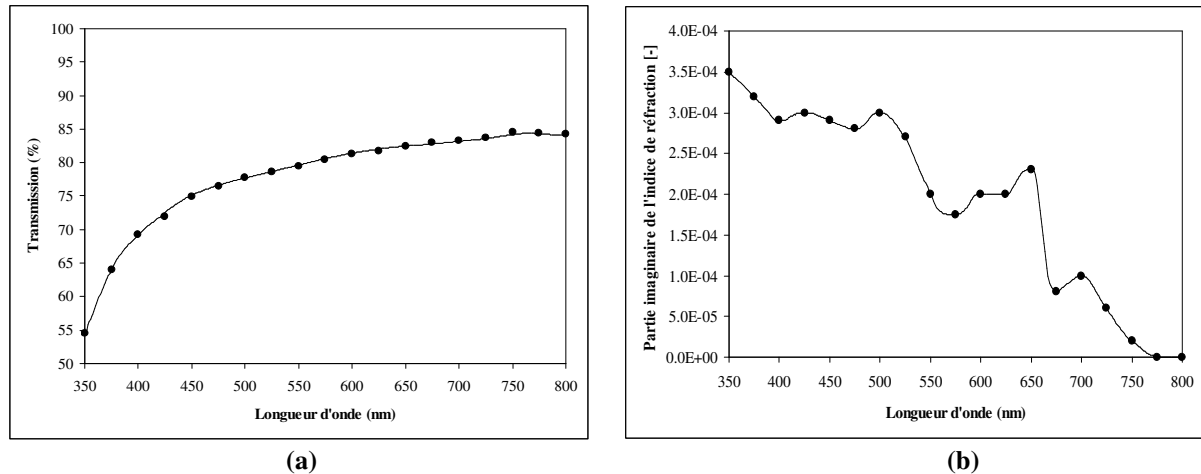


Figure III.7 : Résultats expérimentaux de transmissions (trait continu) obtenues à la sphère d'intégration (a) avec une suspension de levures *Saccharomyces cerevisiae* à $2,9 \cdot 10^{13}$ particules par mètre cube présentant un rayon moyen $a = 2,24$ micromètres et une distribution log-normale caractérisée par un écart type $\sigma = 1,216$. Les ronds noirs tous les 25 nanomètres représentent les résultats des calculs en diffusion multiple par une méthode d- S_{96} après identification de l'indice de réfraction complexe $m_{r,\lambda} = n_{r,\lambda} - i\kappa_{r,\lambda}$. La partie réelle $n_r = 1,147$ apparaît indépendante de la longueur d'onde, tandis que la partie imaginaire κ_λ varie sur tout le spectre visible (b) et n'est réellement négligeable qu'au dessus de 750 nanomètres où le comportement diélectrique est respecté.

Les caractéristiques de l'échantillon utilisé (déterminées par analyse d'image) ainsi que les résultats des transmissions obtenues entre 350 et 800 nanomètres de longueur d'onde sont données sur la figure III.7a. Nous avons tout d'abord traité la plus grande longueur d'onde pour laquelle nous étions certain d'un comportement diélectrique de la particule. A 800 nanomètres, la partie réelle de l'indice de réfraction a donc été calculée par inversion pour obtenir $n_{800} = 1,525$, soit $n_r = 1,1466$ ce qui est bien en accord avec les valeurs annoncées au chapitre 2 pour un eucaryote. Nous avons ensuite travaillé sur la totalité du spectre visible, en choisissant un pas de 25 nanomètres comme un bon compromis au problème de temps calcul. Les résultats obtenus sont assez surprenants (figure III.7b) puisque si l'on constate bien que la valeur relative de la partie réelle de l'indice de réfraction n_r reste quasi constante, on s'aperçoit qu'il est impossible de rendre compte de nos résultats expérimentaux sans introduire une contribution liée à l'absorption, c'est-à-dire que la partie imaginaire de l'indice de réfraction n'est pas nulle. Les valeurs de κ_λ déterminées restent très faibles (inférieures à $3 \cdot 10^{-4}$; le plus faible albédo obtenu est d'environ 0,96), mais malgré tout, il est impossible d'expliquer les transmissions obtenues sans cette légère contribution de l'absorption des particules, et de ce point de vue, la méthode apparaît extrêmement sensible. Excepté au-delà de 750 nanomètres, il est donc rigoureusement faux de considérer *Saccharomyces* comme un diélectrique parfait, et cette conclusion vaut probablement pour la quasi-totalité des micro-organismes qui contiennent un certain nombre de complexes moléculaires pouvant très légèrement absorber le rayonnement, notamment en dessous de 650 nanomètres (le même type de résultat a été obtenu sur des bactéries du genre *Pseudomonas* par exemple). Néanmoins, ces valeurs maximales restent bien évidemment 10 à 50 fois plus faibles que celles qui seront obtenues pour des micro-organismes photosynthétiques.

3.3- Validation des Propriétés Optiques et Radiatives de Micro-organismes Photosynthétiques par Méthode Directe

A l'opposé de la partie précédente, il s'agit ici, et c'est bien l'objectif principal de ce paragraphe, de démontrer la validité de la méthode de calcul prédictive des indices de réfraction complexes (propriétés optiques) de micro-organismes photosynthétiques, telle qu'elle a été développée en fin de chapitre 2. Dans la mesure où ces propriétés optiques sont connues *a priori*, à partir de la convolution des spectres d'absorption des pigments purs « *in vivo* », il s'agit bien d'une méthode directe, et nous avons juste à comparer le résultat de la transmission théorique (calculée par la séquence : propriétés optiques + distribution de tailles et densité de particules \longrightarrow propriétés radiatives + méthode d-S₉₆ \longrightarrow transmission) avec la transmission expérimentale obtenue au moyen d'une sphère d'intégration. Cette comparaison doit en théorie être réalisée pour chaque longueur d'onde du spectre utile considéré (les données expérimentales sont obtenues tous les nanomètres), ce qui est impossible en réalité avec les moyens calculs dont nous disposons. En effet, comme nous venons de le rappeler, le calcul théorique d'une transmission d'échantillon suppose au préalable que soient connues les propriétés radiatives des micro-organismes pour chaque longueur d'onde considérée (les coefficients d'absorption et de diffusion, ainsi que la fonction de phase, ou plus exactement la matrice **P** utilisée dans la méthode de résolution de l'ETR). Or, excepté dans le cas d'un micro-organisme sphérique tel que *Saccharomyces* que nous venons de traiter, ces calculs peuvent nécessiter beaucoup de temps machine, tel qu'illustré par quelques ordres de grandeur donnés dans le tableau III.7.

	Calcul de la matrice P (96×96)		Calcul des sections efficaces et de l'albédo avec distribution de taille
	Avec distribution de taille	Sans distribution de taille	
<i>Saccharomyces</i> ($x \cong 40$) (sphère)	30 s	500 ms	5 ms
<i>Chlamydomonas</i> ($x \cong 60$) (Particule de Tchebychev $T_2(0,1)$ d'élongation 1/1,2)	30 j	3 h	5 s
<i>Rhodospirillum</i> ($x \cong 7$) (cylindre d'élongation 1/4)	6 j	1 h	7 min
<i>Arthrospira</i> ($x \cong 60$) (cylindre d'élongation 1/40)	60 j	6 h	3 h

Tableau III.7 : Exemple de temps calcul pour l'obtention des propriétés radiatives spectrales de micro-organismes de formes différentes comme préalable au calcul des transmissions par une méthode monodimensionnelle aux ordonnées discrètes d-S₉₆ (pour une seule longueur d'onde). Il s'agit de valeurs moyennes correspondant à un paramètre de taille x défini en milieu du spectre visible ou proche IR utilisable par chaque micro-organisme (ces valeurs peuvent être beaucoup plus élevées vers 350 nm et beaucoup plus faibles vers 750 nm). Ces résultats ont été obtenus sur le serveur de calcul du laboratoire (biprocasseur Xéon 2,8 GHz). On remarque l'effet critique déjà évoqué du paramètre de taille et de l'élongation de la particule (nettement plus marqué pour les sections efficaces) sur les temps calcul.

Il apparaît clairement, notamment pour le calcul de la matrice **P** (96×96), que lorsque le paramètre de taille ou l'élongation des particules asphériques augmentent, le temps calcul peut devenir prohibitif. En particulier, il apparaît impensable de vouloir estimer la matrice en tenant compte de la distribution de taille des particules avec les moyens dont nous disposons. Ce constat n'est pas trop pénalisant puisque nous avons vérifié que l'utilisation d'un diamètre effectif (d_{32} par exemple) pour tenir compte de la distribution ne conduisait jamais à des écarts supérieurs à 10% sur les valeurs de la fonction de phase, ce qui se traduit par un effet quasi négligeable sur le calcul des transmissions. Il est par contre très important de tenir compte de la distribution de

tailles pour le calcul des coefficients d'absorption et de diffusion, mais heureusement, ces derniers posent moins de problèmes de temps calcul. Finalement, les temps calcul présentés dans le tableau III.7 ne permettent que d'obtenir les propriétés radiatives ; il reste à calculer la transmission de l'échantillon par la méthode de référence d-S₉₆ choisie. La longueur de ces calculs dépend essentiellement de l'épaisseur optique de l'échantillon (en particulier sa concentration en particules) et de son caractère diffusant (qui augmente le temps de convergence). Pour les micro-organismes déjà présentés, ces temps calculs varient entre quelques minutes et plusieurs heures.

Ainsi, afin de trouver un compromis entre la nécessité de valider notre approche prédictive sur tout le spectre d'intérêt et les temps calculs importants mis en jeu pour chaque valeur de transmission, nous avons décidé de choisir, pour chaque micro-organisme, les longueurs d'onde caractéristiques des maximums d'absorption (plus faibles transmissions) pour lesquels l'absorption domine le processus de transfert de rayonnement, et des minimums d'absorption (plus fortes transmissions) pour lesquels la diffusion est le phénomène majoritaire. L'hypothèse sous jacente de cette approche suppose bien évidemment que si ces points remarquables sont validés, les points intermédiaires le seront obligatoirement. Cette méthode conduit à mener 8 ou 9 calculs pour chaque micro-organisme, pour des longueurs d'onde réparties sur le spectre visible, en fonction de l'équipement pigmentaire des cellules.

3.3.1- *Chlamydomonas reinhardtii*

La micro-algue eucaryote *Chlamydomonas reinhardtii* représente ici un premier exemple de micro-organisme quasi sphérique, et de taille plutôt élevée, auquel nous nous sommes intéressé dans le cadre d'une collaboration avec nos collègues du laboratoire GEPEA de l'Université de Nantes, en raison de ses potentialités à produire du bio-hydrogène. Ses caractéristiques géométriques ont été déterminées par analyse d'image et conduisent aux résultats suivants pour la forme modèle :

- particule de Tchebychev d'ordre 2 et de paramètre de déformation 0,0843 - T_2 (0,0843) ;
- rayon moyen $a = 4,1$ micromètres ;
- distribution log-normale avec $\sigma = 1,17$;
- rayon effectif $a_{32} = 4,3$ micromètres.

N'ayant pas de données dans la littérature nous permettant d'estimer de façon prédictive la partie réelle de l'indice de réfraction d'un micro-organisme eucaryote à partir de ses constituants élémentaires (tel que nous l'avions discuté en fin de chapitre 2), nous avons procédé à son évaluation par une mesure de transmission à la sphère d'intégration et par méthode inverse, de la même façon que précédemment décrit pour les levures. La meilleure précision de signal a été obtenue à 820 nanomètres et a conduit à une valeur d'indice $n_{820} = 1,527$, soit $n_r = 1,148$. Les teneurs en pigments moyennes utilisées et qui ont permis de calculer la partie imaginaire de l'indice de réfraction κ_λ tous les nanomètres entre 400 et 750 nanomètres par la méthode prédictive présentée en fin de chapitre 2 sont les suivantes :

- Chlorophylle a : 1,5% ;
- Chlorophylle b : 0,8% ;
- Caroténoïdes de protection : 0,45%.

L'ensemble des caractéristiques précédentes permet le calcul des propriétés radiatives (en utilisant les codes pour des particules de Tchebychev présentés au chapitre 2), puis le calcul des transmissions par la méthode d-S₉₆ utilisant les valeurs exactes de la fonction de phase. Le résultat de ces calculs pour quelques longueurs d'onde judicieusement choisies, comparé aux mesures expérimentales obtenues tous les nanomètres à la sphère d'intégration, sont présentés sur la figure III.8, pour deux échantillons de concentration en biomasse différente, un dilué (0,143 g/L) et un concentré (2,35 g/L). On constate d'une façon générale un accord excellent entre les valeurs calculées et les données expérimentales, notamment pour la suspension diluée (l'épaisseur optique τ_L vaut dans ce cas à peu près 1,5) où l'écart moyen reste inférieur à 2%. Cet écart augmente malgré tout à 20% pour la suspension concentrée, d'épaisseur optique τ_L environ égale à 25. Ce résultat demeure cependant excellent, car à cette concentration, les plus faibles transmissions obtenues sont de l'ordre de 10^{-3} (quelques points vers 450 nm n'ont pas été traités car en dehors de la limite de détection de notre installation expérimentale) et dans ces conditions, une erreur de 10% sur la concentration cellulaire se traduit par un facteur 10 sur la valeur de la transmission (de la même façon, 20% d'écart sur la transmission sont obtenus avec 0,7% d'erreur sur l'albédo) !

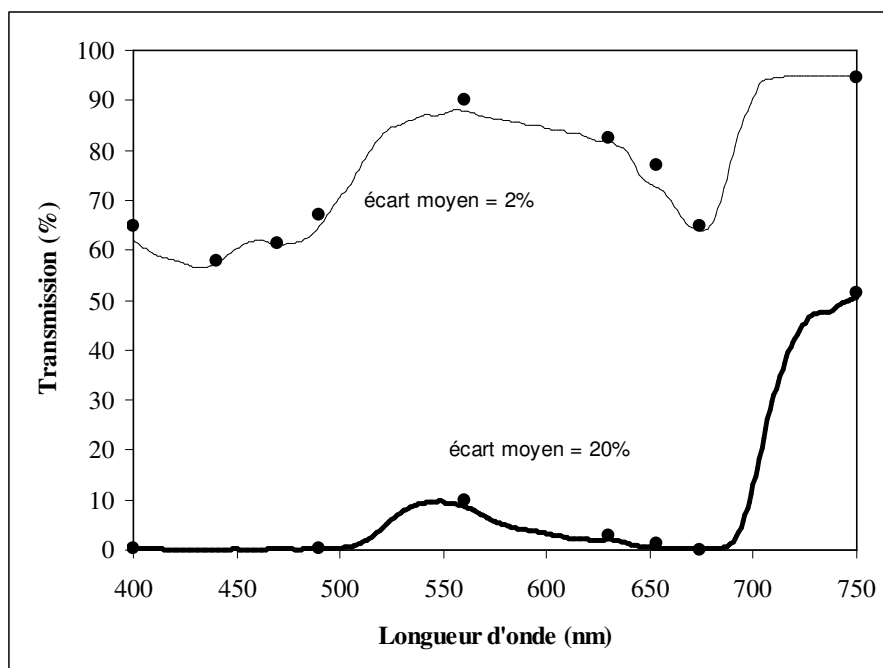


Figure III.8 : Comparaisons entre les transmissions obtenues à la sphère d'intégration sur des suspensions de *Chlamydomonas reinhardtii* 137c (traits continus) et les transmissions calculées à partir des propriétés optiques et radiatives (ronds noirs) prédictives. Deux échantillons sont représentés ; un échantillon dilué (trait fin) de concentration en biomasse 0,143 g/L (épaisseur optique τ_L environ 1,5), et un échantillon concentré (trait épais) de concentration 2,35 g/L (épaisseur optique τ_L environ 25). Pour ce dernier échantillon, les points entre 430 et 480 nm n'ont pas été pris en compte, car ils sont apparus en dessous de la limite de sensibilité du banc optique utilisé.

On peut donc conclure qu'il est difficile d'espérer meilleurs résultats compte tenu de l'incertitude expérimentale inhérente au problème étudié (celle-ci est d'ailleurs plus grande sur les données initiales conduisant aux calculs théoriques que sur les mesures de transmissions elles-mêmes), ce qui valide incontestablement les propriétés optiques obtenues par la méthode prédictive présentée au chapitre 2 pour ce micro-organisme.

3.3.2- *Rhodospirillum rubrum*

La bactérie pourpre non sulfureuse *Rhodospirillum rubrum* représente un exemple de micro-organisme de forme cylindrique, d'assez petite taille et avec un facteur d'élongation modéré de 1/4 environ. Ses caractéristiques géométriques obtenues par analyse d'image sont les suivantes :

- forme modèle cylindrique ;
- rayon moyen $a = 0,55$ micromètre ;
- facteur d'élongation $R = 0,263$;
- distribution log-normale avec $\sigma = 1,137$;
- rayon effectif $a_{32} = 0,57$ micromètre.

S'agissant d'une bactérie, nous avons pu utiliser les données de la littérature pour calculer *a priori* la partie réelle de l'indice de réfraction, à partir des relations présentées en début de chapitre 2. La valeur obtenue $n_r = 1,042$, déjà discutée en fin de chapitre 2, a permis de réaliser les calculs de transmissions qui sont présentés sur la figure III.9. Enfin, les teneurs en pigments nécessaires au calcul de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe sont respectivement :

- Bactériorhodospirille *a* : 1,75% ;
- Caroténoïdes spécifiques : 0,35%.

ce qui conduit à des valeurs de κ_λ correspondant pour chaque nanomètre qui ont déjà été données sur la figure II.28 du chapitre 2.

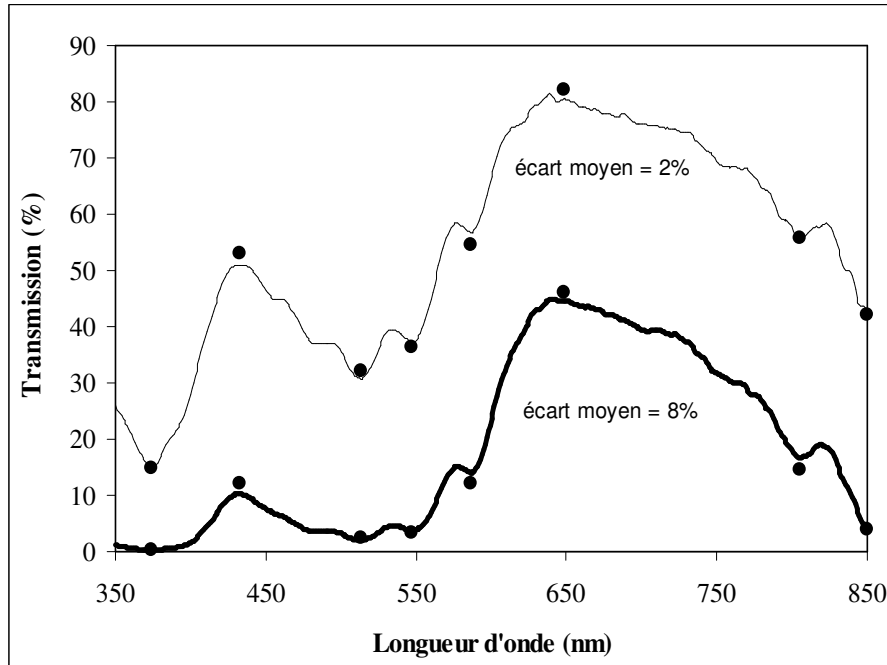


Figure III.9 : Comparaisons entre les transmissions obtenues à la sphère d'intégration sur des suspensions de *Rhodospirillum rubrum* ATCC 25903 (traits continus) et les transmissions calculées à partir des propriétés optiques et radiatives (ronds noirs) prédictives. Deux échantillons sont représentés ; un échantillon dilué (trait fin) de concentration en biomasse 0,41 g/L (épaisseur optique τ_L environ 8), et un échantillon concentré (trait épais) de concentration 1,23 g/L (épaisseur optique τ_L environ 25).

De la même façon que précédemment, les comparaisons entre transmissions mesurées à la sphère d'intégration et transmissions théoriques entre 350 et 850 nm (valeur maximale autorisée par la sphère d'intégration, alors que *Rs. rubrum* absorbe jusqu'à 950 nm) sont données sur la figure III.9 (les propriétés radiatives ont été obtenues à partir des codes pour des cylindres présentés au chapitre 2). Deux suspensions de concentrations en biomasse différentes ont été testées ; une suspension diluée à 0,41 g/L (épaisseur optique environ égale à 8), et une suspension plus concentrée à 1,23 g/L (épaisseur optique environ égale à 25). Dans les deux cas, les écarts observés, respectivement de 2 et 8% sont très faibles pour toutes les longueurs d'onde remarquables testées, ce qui confirme à nouveau, avec un micro-organisme fondamentalement différent (en forme, taille et contenu pigmentaire) que les propriétés optiques utilisées sont estimées de façon très précise par l'approche proposée.

3.3.3- *Arthrospira platensis*

La cyanobactérie *Arthrospira platensis* se présente également sous la forme d'un cylindre long (droit ou spiralé selon les conditions de culture), mais de plus grand diamètre, et surtout de forte élévation, environ 1/40. Ses caractéristiques géométriques sont les suivantes :

- forme modèle cylindrique ;
- rayon moyen $a = 4,19$ micromètres ;

- facteur d'élongation $R = 0,0284$;
- distribution log-normale avec $\sigma = 1,11$;
- rayon effectif $a_{32} = 4,31$ micromètres.

Comme pour *Chlamydomonas*, les données de la littérature sur les propriétés optiques de cyanobactéries étant manquantes, on obtient l'indice de réfraction relatif réel par méthode inverse à 820 nm, ce qui nous conduit à $n_r = 1,098$ ($n_{820} = 1,460$). Les banques de coefficients d'absorption de pigments « *in vivo* » nous permettent, comme déjà présenté sur la figure II.27 du chapitre 2 d'obtenir la partie imaginaire de l'indice de réfraction pour ce micro-organisme, en utilisant les teneurs moyennes suivantes :

- Chlorophylle *a* : 1,2% ;
- Phycocyanine C : 10,5% ;
- Allophycocyanine : 7% ;
- Caroténoïdes photosynthétiques : 0,20% ;
- Caroténoïdes de protection : 0,15%.

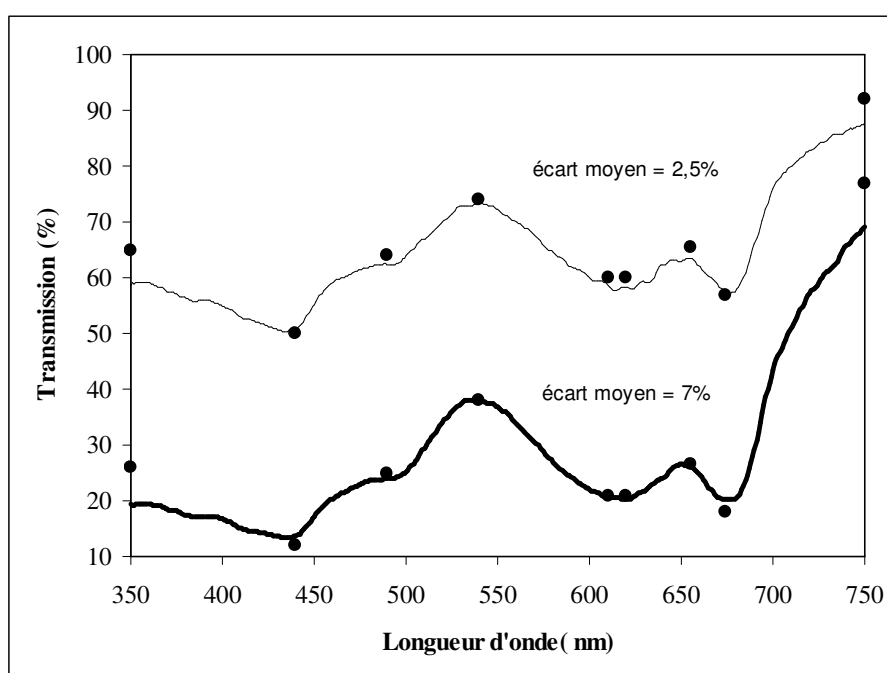


Figure III.10 : Comparaisons entre les transmissions obtenues à la sphère d'intégration sur des suspensions d'*Arthrospira platensis* PCC 8005 (traits continus) et les transmissions calculées à partir des propriétés optiques et radiatives (ronds noirs) prédictives. Deux échantillons sont représentés ; un échantillon dilué (trait fin) de concentration en biomasse 0,20 g/L (épaisseur optique τ_L environ 1,5), et un échantillon concentré (trait épais) de concentration 0,60 g/L (épaisseur optique τ_L environ 5).

Les résultats obtenus, au niveau des comparaisons entre transmissions calculée et mesurée, présentés sur la figure III.10 pour des suspensions diluée en biomasse (0,2 g/L) et plus concentrée (0,6 g/L) sont encore en excellent accord compte tenu des précisions expérimentales en jeu (respectivement 2,5 et 7% d'écart moyen), et ceci pour quasiment toutes les longueurs d'onde testées, excepté pour les valeurs extrêmes 350 et 750 nm. Pour ce deux derniers cas, on constate un écart plus important (entre 10 et 30%), uniquement dû à la banque de données « Chlorophylle *a* » utilisée pour le calcul de κ_L . En effet, cette banque de données a été établie avec des micro-organismes eucaryotes (on ne constate d'ailleurs pas ce problème pour *Chlamydomonas*), or dans les domaines spectraux présentant peu d'intérêt pour la photosynthèse (350-400 et 700-750 nm), elles sont assez mal définies, essentiellement en raison du fait qu'il peut exister à ce niveau de légères différences de comportement en fonction de l'architecture moléculaire des complexes pigmentaires. Il s'agit malgré tout d'un défaut mineur car entre 400 et 700 nm, on peut constater qu'il n'existe pas de différence, et que les banques utilisées pour *A. platensis* (5 catégories différentes de pigments) permettent sans conteste possible d'estimer avec précision les

propriétés optiques de ce micro-organisme. L'avenir permettra de dire si, comme c'est probablement le cas, il est possible de corriger les données de la Chlorophylle *a* dans les domaines spectraux précédents pour toute cyanobactérie.

4- Mise en Œuvre pour la Validation du Calcul du Champ d'Irradiance en Photobioréacteur

La méthode de calcul des propriétés optiques et radiatives ayant été validée par des mesures de transmissions en utilisant une sphère d'intégration de haute précision, il est maintenant fondamental de s'intéresser à notre problème principal, c'est-à-dire le calcul des champs d'irradiance dans les photobioréacteurs. Malheureusement, malgré les efforts qui seront développés et discutés dans la suite de ce paragraphe, la validation du champ de rayonnement *in situ* à l'échelle d'un photobioréacteur (PBR) demeure un problème très délicat en raison des moyens analytiques dont on dispose couramment. En effet, toute validation passe par la mesure locale de l'irradiance au sein du réacteur, en utilisant les capteurs disponibles sur le marché. Or nous allons voir que d'une part, ceux-ci ne permettent pas d'accéder directement à la mesure de l'irradiance dans toutes les conditions, et d'autre part, qu'ils ne donnent toujours qu'une mesure globale, intégrée sur toutes les fréquences du rayonnement visible (ce que l'on appelle couramment le PAR pour « photosynthetically active radiation », soit un domaine de longueurs d'ondes comprises entre 380 ou 400 nm et 700 ou 710 nm suivant les fabricants). En conséquence, et même s'il ne faut pas renoncer à ce type de validation, une comparaison détaillée et argumentée des différentes méthodes présentées précédemment pour le calcul du champ d'irradiance ne peut se faire à nouveau que sur la base de mesures spectrales à la sphère d'intégration.

Dans ce paragraphe, nous allons donc présenter et discuter les différentes méthodes analytiques que nous avons utilisées pour caractériser à la fois les densités de flux rayonnantes incidentes et le champ d'irradiance à l'échelle du PBR. Nous analyserons ensuite les résultats expérimentaux obtenus ; à la sphère d'intégration tout d'abord pour quelques longueurs d'ondes caractéristiques choisies, puis dans les réacteurs pour lesquels nous comparerons différentes méthodes pour obtenir des moyennes spectrales dans le PAR. Enfin, nous terminerons par une exploitation directe du champ de radiation en montrant comment il est possible d'accéder directement aux bilans spatiaux mettant en œuvre l'aspect énergétique du rayonnement, c'est-à-dire les bilans d'énergie interne et d'entropie qui seront exploités au chapitre suivant.

4.1- Méthodes Analytiques pour la Mesure du Champ d'Irradiance et des Densités de Flux Incidentes à l'Échelle du Photobioréacteur

La caractérisation du champ de radiation d'un photobioréacteur passe par des mesures locales d'irradiance, mais la validation de modèles de transfert au sein du milieu hétérogène et participant nécessite également une connaissance détaillée des conditions aux limites, c'est-à-dire la caractérisation des densités de flux incidentes (si l'on envisage un modèle mono- ou bidimensionnel), voire un modèle d'émission de lampes pour les applications en deux ou trois dimensions.

4.1.1- Utilisation de Capteurs de Rayonnement Visible

Plusieurs types de capteurs de rayonnement visible (dans le PAR), bien adaptés aux applications en photobioréacteurs, sont couramment disponibles commercialement. Il existe cependant chez de nombreux fabricants un véritable flou artistique sur ce que mesurent réellement les capteurs en question en terme de rayonnement. Ce flou, qui existe également malheureusement chez certains utilisateurs et praticiens comme en attestent de nombreuses publications, est pour beaucoup lié au fait que l'on évolue dans le domaine de normalisation de la photométrie dont les grandeurs et unités, bien que clairement définies, sont très mal adaptées à la quantification énergétique du rayonnement en dehors des applications de l'éclairage (certaines grandeurs très

importantes en radiométrie n'existent pas réellement ou ne sont pas normalisées en photométrie). De plus, toutes ces grandeurs, en fonction du domaine de la physique considéré, peuvent s'exprimer en unités différentes, même si l'on reste dans le cadre des rayonnements énergétiques (on peut par exemple exprimer un nombre de particules – des photons dans notre cas – ou ce qui revient au même, des moles de photons, ou bien exprimer en joules l'énergie portée par ces particules).

Les principales définitions et unités (en radiométrie et en photométrie) sont présentées et discutées en relation avec nos applications en appendice III.1 ; le lecteur est vivement engagé à s'y reporter pour une meilleure compréhension de la partie qui suit.

D'une façon générale, il existe trois types d'étalonnages et deux technologies de capteurs correspondant à nos applications dans le domaine visible. Il peut s'agir de radiomètres étalonnés dans le PAR ou de pyranomètres étalonnés sur le spectre du soleil (classiquement entre 0,3 et 3 μm , mais en photosynthèse plutôt entre 400 et 1100 nm) qui fournissent tous des mesures en W.m^{-2} , ou bien des quantum mètres qui fournissent des μmoles de photons par m^2 et par seconde dans le PAR. Ces capteurs sont disponibles soit en version plane pour mesurer des densités de flux (photonique ou énergétique) incidentes, soit couplés à une sphère présentant un comportement lambertien et permettant de mesurer un débit de fluence photonique ou énergétique généralement assimilé (parfois à tort) à une irradiance sphérique (que nous appellerons abusivement irradiance par la suite, voir appendice III.1) et qui permettent de caractériser le champ de rayonnement au sein du réacteur.

4.1.1.1- Capteurs Plan pour les Densités de Flux Incidentes

Les capteurs plans, souvent de petite taille, sont considérés à tort comme des capteurs de densité de flux. En effet, cette dénomination devrait être réservée à une intégration sur la totalité de l'angle solide et non pas sur un hémisphère comme c'est le cas ici (voir figure I.3 du chapitre 1). En réalité, ces capteurs mesurent une excitation énergétique (M_e) ou photonique (M) sur un hémisphère, même si ce terme se rapporte plutôt à l'émission d'une source lambertienne. Par analogie avec cette définition, et en transposant le problème au sein d'un champ de radiation, nous pouvons donc définir une densité de flux hémisphérique \bar{q}_Ω qui est surtout intéressante pour caractériser les conditions aux limites sur un milieu matériel, donc pour mesurer les densités de flux incidentes.

Un tel capteur doit avoir un comportement de collecteur cosinus ; sa petite taille fait qu'il peut éventuellement être utilisé pour estimer une radiance (dans un angle solide $d\Omega$), mais s'il est utilisé pour caractériser la densité de flux incidente pseudo homogène (applications monodimensionnelles) sur une surface, celle-ci devra être obtenue en moyennant un grand nombre de mesures (d'autant plus que le champ est hétérogène, voir plus loin). Sa réponse dépend bien évidemment de la nature du rayonnement puisque pour un champ diffus (isotrope), on aura $\bar{q}_\Omega = \pi I$ et pour un rayonnement collimaté $\bar{q}_\Omega = I_c = I \cos \beta_c$, tous les cas intermédiaires pouvant être envisagés. Certains capteurs plans sont malgré tout étalonnés pour mesurer une irradiance ou un éclairage (pyranomètres, luxmètres,...) et l'on doit faire très attention à ce que l'on utilise.

4.1.1.2- Capteurs Sphériques de Débits de Fluence

Des capteurs sphériques de différentes tailles ayant une surface présentant un comportement de collecteur cosinus en chaque point sont également disponibles dans le commerce. Ces capteurs sont généralement vendus pour mesurer une irradiance sphérique G (qui généralise à 4π stéradians l'irradiance qui est une grandeur normalisée sur un hémisphère en radiométrie, voir appendice III.1), appelée encore irradiance scalaire ou intensité incidente. En réalité, ces capteurs mesurent un débit de fluence (énergétique ψ_e ou photonique ψ) qui n'est égal à l'irradiance sphérique qu'à la limite où le rayon du capteur devient très petit (notion relative qui est à rapprocher de la concentration en biomasse considérée plutôt que de la dimension caractéristique du phénomène étudié comme nous allons le démontrer).

Il est en effet possible d'essayer d'estimer la différence entre le débit de fluence réellement mesuré et l'irradiance sphérique qui est la grandeur recherchée en fonction des paramètres comme la taille et la position du capteur, la concentration en biomasse, ou l'épaisseur optique (qui englobe la dimension du réacteur). On utilisera pour cela la définition du débit de fluence, couplée à un modèle simplifié de transfert de rayonnement à deux flux permettant de travailler avec des solutions analytiques. Le débit de fluence est en fait défini par rapport à l'aire du grand cercle du capteur par la double intégrale (voir appendice III.1 et Pottier *et al.*, 2005) :

$$\psi = \frac{1}{\pi r_c^2} \oint_S \vec{q}_\cap \cdot d\vec{S} = \frac{1}{\pi r_c^2} \oint_S \int_\Omega I \cos \beta d\Omega \cos \zeta dS = \frac{1}{\pi r_c^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I \cos \beta \sin \beta d\beta d\zeta r_c^2 \cos \zeta \sin \zeta d\zeta d\eta \quad (\text{III.4.1})$$

Dans cette relation, l'angle β est bien sûr défini par rapport à la normale \vec{n} de la surface dS , définie à son tour par l'angle polaire ζ (entre \vec{q}_\cap et $d\vec{S}$) et l'angle azimutal η . Dans la plupart des cas, il est possible de permuter l'ordre des intégrations dans l'éq. (III.4.1) et, en raison de la symétrie azimutale, de se ramener subtilement à une seule intégration de la variable ζ , après avoir utilisé les relations adaptées à une hypothèse de champ diffus ou collimaté. Pour examiner ce que l'on mesure réellement avec un capteur sphérique, deux cas pratiques seront successivement décrits ; un réacteur rectangulaire éclairé d'un coté, et un réacteur cylindrique radialement illuminé.

Géométrie Rectangulaire

On s'intéresse donc ici à la mesure du débit de fluence par un capteur de rayon r_c placé à une position quelconque z , dans un champ de radiation lié à l'illumination du milieu d'épaisseur L par un coté, avec une densité de flux incidente q_0 .

Si le champ de radiation est diffus (isotrope), on montre aisément que le débit de fluence normalisé par l'irradiance incidente G_0 se calcule en utilisant l'approximation à deux flux, à partir de l'intégrale :

$$\frac{\psi}{G_0} = \frac{1}{\pi r_c^2 G_0} \oint_S \vec{q}_\cap \cdot d\vec{S} = 2 \int_0^\pi \left[\left(1 - \frac{\zeta}{\pi}\right) \frac{\pi I^-(z + r_c \cos \zeta)}{G_0} + \frac{\zeta}{\pi} \frac{\pi I^+(z + r_c \cos \zeta)}{G_0} \right] \sin \zeta d\zeta \quad (\text{III.4.2})$$

En utilisant les relations qui ont été développées au paragraphe 2 pour un rayonnement diffus (III.2.16 par exemple), on obtient l'expression générale du débit de fluence normalisé :

$$\frac{\psi}{G_0} = \frac{\int_0^\pi \left[\left(1 - \frac{\zeta}{\pi}\right) (1 - \alpha^2) [\exp(-\tau_\zeta) - \exp(\tau_\zeta)] + \frac{\zeta}{\pi} [(1 + \alpha)^2 \exp(-\tau_\zeta) - (1 - \alpha)^2 \exp(\tau_\zeta)] \right] \sin \zeta d\zeta}{(1 + \alpha)^2 \exp[\delta_d L] - (1 - \alpha)^2 \exp[-\delta_d L]} \quad (\text{III.4.3})$$

avec $\tau_\zeta = \delta_d (z + r_c \cos \zeta - L)$

Cette relation générale permet bien de vérifier en faisant tendre le rayon du capteur r_c vers zéro (ce qui rend les exponentielles indépendantes de ζ) et en effectuant analytiquement l'intégrale, que l'on obtient :

$$\frac{\psi}{G_0} = \frac{2 [(1 + \alpha) \exp[-\delta_d (z - L)] - (1 - \alpha) \exp[\delta_d (z - L)]]}{(1 + \alpha)^2 \exp[\delta_d L] - (1 - \alpha)^2 \exp[-\delta_d L]} = \frac{G}{G_0} \quad (\text{III.4.4})$$

c'est-à-dire que l'on mesure bien une irradiance, quelles que soient les conditions de concentration ou de localisation du capteur. A l'opposé, si le capteur présente une dimension caractéristique finie r_c , il est possible d'estimer l'erreur commise en formant le rapport G/ψ et en éliminant G_0 dans les relations précédentes :

$$\frac{G}{\psi} = \frac{2 [(1 + \alpha) \exp[-\delta_d (z - L)] - (1 - \alpha) \exp[\delta_d (z - L)]]}{\int_0^\pi \left[\left(1 - \frac{\zeta}{\pi}\right) (1 - \alpha^2) [\exp(-\tau_\zeta) - \exp(\tau_\zeta)] + \frac{\zeta}{\pi} [(1 + \alpha)^2 \exp(-\tau_\zeta) - (1 - \alpha)^2 \exp(\tau_\zeta)] \right] \sin \zeta d\zeta} \quad (\text{III.4.5})$$

Si le champ de radiation est collimaté dans la direction incidente β_c , il suffit de reprendre le même raisonnement en adaptant la définition initiale à ce cas pratique. L'examen du problème conduit alors à introduire un changement de variable $\varphi = \zeta - \beta_c$ pour retrouver la symétrie par rapport à la normale au

rayonnement incident défini par l'angle β_c . La relation donnant le débit de fluence normalisé s'exprime cette fois ci par l'intégrale :

$$\frac{\psi}{G_0} = \frac{1}{\pi r_c^2 G_0} \iint_S \vec{q}_\gamma \cdot d\vec{S} = 2 \left[\int_0^{\pi/2} \frac{I_c^- [z + r_c \cos(\varphi + \beta_c)]}{G_0} \cos \varphi \sin \varphi d\varphi + \int_\pi^{\pi/2} \frac{I_c^+ [z + r_c \cos(\varphi + \beta_c)]}{G_0} \cos \varphi \sin \varphi d\varphi \right] \quad (\text{III.4.6})$$

soit en utilisant les relations développées au paragraphe 2 (III.2.24-25) :

$$\frac{\psi}{G_0} = \frac{2 \left[\int_0^{\pi/2} (1 - \alpha^2) [\exp(-\tau_\varphi) - \exp(\tau_\varphi)] \cos \varphi \sin \varphi d\varphi + \int_\pi^{\pi/2} [(1 + \alpha)^2 \exp(-\tau_\varphi) - (1 - \alpha)^2 \exp(\tau_\varphi)] \cos \varphi \sin \varphi d\varphi \right]}{(1 + \alpha)^2 \exp[\delta_c L] - (1 - \alpha)^2 \exp[-\delta_c L]} \quad \text{avec } \tau_\varphi = \delta_c [z + r_c \cos(\varphi + \beta_c) - L] \quad (\text{III.4.7})$$

De la même façon que précédemment, il est facile de vérifier qu'en prenant un capteur de rayon très petit, l'intégration analytique de (III.4.7) donne G/G_0 , ce qui confirme que l'on mesure bien une irradiance dans ce cas seulement. Sinon, on estimera l'erreur de la même façon qu'en diffus, par le rapport :

$$\frac{G}{\psi} = \frac{[(1 + \alpha) \exp[-\delta_c (z - L)] - (1 - \alpha) \exp[\delta_c (z - L)]]}{\left[\int_0^{\pi/2} (1 - \alpha^2) [\exp(-\tau_\varphi) - \exp(\tau_\varphi)] \cos \varphi \sin \varphi d\varphi + \int_\pi^{\pi/2} [(1 + \alpha)^2 \exp(-\tau_\varphi) - (1 - \alpha)^2 \exp(\tau_\varphi)] \cos \varphi \sin \varphi d\varphi \right]} \quad (\text{III.4.8})$$

Dans tous les cas, les simulations pour un rayonnement diffus ou collimaté montrent qu'il n'y a pas d'effet de la position du capteur (z), ni de l'épaisseur du réacteur (L). Les seuls facteurs d'importance sont donc le rayon du capteur r_c (et non le rapport r_c/L de façon surprenante *a priori*) et la concentration en biomasse dans le milieu (ou la densité volumique cellulaire) qui intervient dans la définition de δ (éqs. III.2.15 et 26). En prenant des propriétés radiatives moyennes pour un micro-organisme photosynthétique, les relations (III.4.5) pour un rayonnement diffus, et (III.4.8) pour un rayonnement collimaté avec incidence normale ont été utilisées pour tracer le rapport G/ψ en fonction de la concentration en biomasse, et pour différents diamètres de capteurs d_c , sur la figure III.11. On constate que pour pouvoir travailler dans la gamme de concentration usuelle en PBR rectangulaire avec moins de 10% d'erreur sur la mesure sans correction (car cette incertitude est à peu près celle liée par ailleurs à la mesure de l'irradiance, englobant la précision du capteur et les erreurs sur la position), il faudrait disposer d'un capteur de 1 mm de diamètre ! En réalité, le plus petit capteur commercial que nous utilisons a 3 mm de diamètre ; ce qui permet, toujours à partir de la figure III.11 de travailler jusqu'à 0,6-0,7 g/L sans correction, que ce soit en rayonnement diffus ou collimaté. Avec un capteur de 5 mm de diamètre, les choses s'aggravent très vite, et à 2 g/L, le débit de fluence correspond réellement à environ le double de l'irradiance. Dans ces conditions, le gros capteur commercial de débit de fluence de 6 cm de diamètre que nous utilisons pour l'étalonnage des densités de flux incidentes en PBR cylindrique permet d'estimer une irradiance sans correction jusqu'à une limite de 0,01-0,02 g/L ! Cette valeur limite ne doit pas choquer car ce capteur est normalement destiné à estimer l'irradiance en fonction de la profondeur dans des milieux naturels (lacs, océans,...) pour lesquels la concentration en biomasse est au moins 1000 fois plus faible qu'en PBR. Il est donc *a posteriori* important de comprendre que seule la taille du capteur impose une limite de concentration correspondante, et qu'il ne s'agit pas de raisonner en dimension relative (taille du capteur par rapport à la dimension caractéristique de l'application). En réalité, les deux notions se confondent si l'on raisonne en épaisseur optique (qui fait intervenir le produit de la concentration par une longueur caractéristique), car lorsque l'on dit qu'il devient difficile de travailler dans un PBR à plus d'1g/L, cela correspond à des épaisseurs de quelques centimètres au-delà desquelles on atteint très vite la limite de sensibilité des capteurs. De la même façon, avec une concentration de 0,01 g/L, il est possible d'aller jusqu'à quelques mètres d'épaisseur avant d'atteindre ces mêmes limites, ce qui montre bien en définitive, qu'en fonction de la taille du capteur, on ne s'adresse pas à la même dimension caractéristique qui reste indissociable, pour chaque application, de la concentration en biomasse via la définition de l'épaisseur optique.

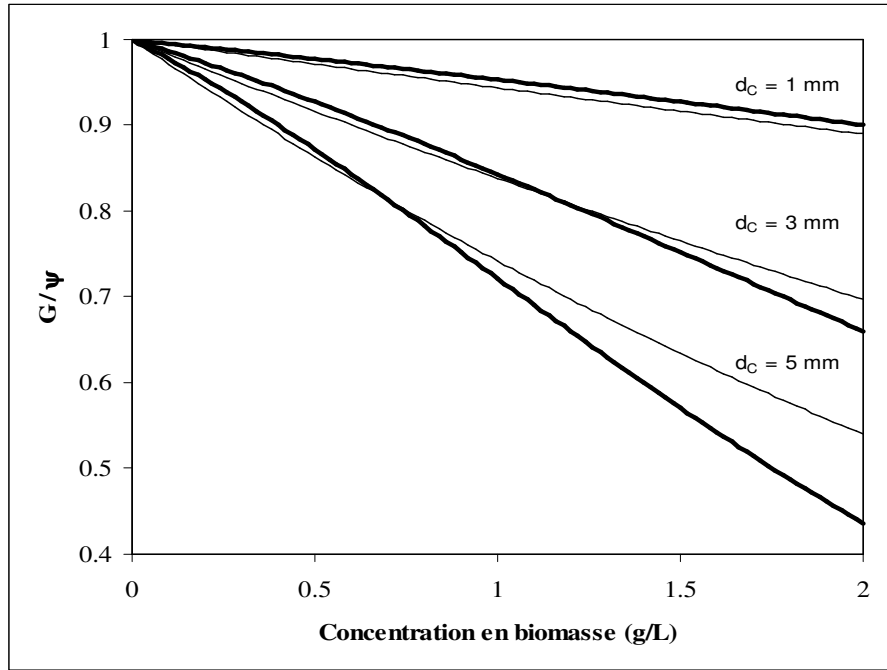


Figure III.11 : Facteurs de correction à appliquer lors de la mesure d'un débit de fluence ψ avec un capteur sphérique pour le calcul réel de l'irradiance G en fonction de la concentration en biomasse dans un PBR rectangulaire illuminé d'un seul côté. Ces valeurs ont été obtenues par un modèle à deux flux pour le transfert de rayonnement, avec l'hypothèse d'un rayonnement diffus (trait épais) ou collimaté (trait fin). Différents diamètres de capteurs d_c ont été envisagés et sont indiqués sur la figure en paramètre. Les propriétés radiatives utilisées sont des valeurs moyennes pour un micro-organisme photosynthétique et l'épaisseur du milieu est $L = 0,04$ m.

Géométrie Cylindrique

Cette fois ci, on s'intéresse à la mesure du débit de fluence par un capteur de rayon r_c placé à une position quelconque r , dans un champ de radiation lié à l'illumination radiale d'un milieu cylindrique de rayon R , avec une densité de flux incidente q_R . En réalité, traiter le problème de la même façon exhaustive qu'en rectangulaire présente quelques difficultés, et nous nous limiterons à examiner deux cas pratiques d'intérêt que sont le capteur placé au centre, et le capteur placé à une distance quelconque, mais suffisamment loin du centre.

Dans le cas où l'on positionne le capteur au centre ($r = 0$), la symétrie cylindrique rend le problème relativement facile et l'on montre aisément que le débit de fluence normalisé est donné de façon générale par l'expression :

$$\frac{\psi}{G_R} = \frac{1}{\pi r_c^2 G_R} \iint_S \vec{q}_\cap \cdot d\vec{S} = 4A \frac{\int_0^{\pi/2} \left[I_0 \left(\frac{\delta_c r_c \cos \zeta}{A} \right) + \alpha I_1 \left(\frac{\delta_c r_c \cos \zeta}{A} \right) \right] \sin \zeta d\zeta}{I_0 \left(\frac{\delta_c R}{A} \right) + \alpha I_1 \left(\frac{\delta_c R}{A} \right)} \quad (\text{III.4.9})$$

dans laquelle le facteur A vaut 1 pour un rayonnement collimaté et $1/2$ pour un rayonnement diffus ; le coefficient d'extinction δ_c étant systématiquement calculé par la relation collimaté (III.2.52). Cette intégrale se calcule analytiquement et conduit à :

$$\frac{\psi}{G_R} = 4A \frac{\left\{ I_0\left(\frac{\delta_c r_c}{A}\right) \left[1 + \frac{\alpha A}{\delta_c r_c} \right] - \frac{\pi}{2} \mathcal{L}_0\left(\frac{\delta_c r_c}{A}\right) I_1\left(\frac{\delta_c r_c}{A}\right) + \frac{\pi}{2} \mathcal{L}_1\left(\frac{\delta_c r_c}{A}\right) I_0\left(\frac{\delta_c r_c}{A}\right) - \frac{\alpha A}{\delta_c r_c} \right\}}{I_0\left(\frac{\delta_c R}{A}\right) + \alpha I_1\left(\frac{\delta_c R}{A}\right)} \quad (\text{III.4.10})$$

où $\mathcal{L}_n(x)$ est la fonction de Struve modifiée d'ordre n . Comme précédemment, il est intéressant de voir ce que l'on obtient si le rayon du capteur r_c devient petit ; un développement de Taylor mène alors à la relation :

$$\lim_{r_c \rightarrow 0} \left[\frac{\psi}{G_R} \right] = 4A \frac{\left[1 + \frac{\alpha \delta_c r_c}{4A} \right]}{I_0\left(\frac{\delta_c R}{A}\right) + \alpha I_1\left(\frac{\delta_c R}{A}\right)} \quad (\text{III.4.11})$$

dont il est facile de vérifier à l'aide des équations (III.2.51 et 52) que cela correspond bien à l'irradiance au centre du réacteur pour un rayonnement diffus, mais que c'est deux fois l'irradiance dans le cas d'un rayonnement collimaté ! Nous reviendrons sur ce fait étrange lors des commentaires de la figure III.12 un peu plus loin.

Si l'on s'intéresse maintenant à une position quelconque du capteur, quoique suffisamment loin du centre (en pratique on montre qu'il suffit de vérifier $r > 5 r_c$), il est possible de traiter notre problème, mais en différenciant à nouveau les cas diffus et collimaté. Dans le premier cas, il suffit de considérer que plus l'on éloigne le capteur du centre, plus l'angle limite (défini par rapport au centre du réacteur) $\zeta_l = \sin^{-1}(r_c/r)$ dans lequel les faisceaux interceptés sont concentriques, se réduit. On calculera donc le débit de fluence normalisé par une double intégrale que l'on peut mettre sous la forme :

$$\frac{\psi}{G_R} = \frac{1}{\pi r_c^2 G_R} \oint_S \vec{q}_\cap \cdot d\vec{S} = 2 \left[\int_0^{\pi/2+\zeta_l} \left\{ \left[1 - \frac{(\zeta - \zeta_l)}{\pi} \right] \frac{\pi I^-(r + r_c \cos \zeta)}{G_R} + \frac{(\zeta - \zeta_l)}{\pi} \frac{\pi I^+(r + r_c \cos \zeta)}{G_R} \right\} \sin \zeta d\zeta \right. \\ \left. + \int_{\pi/2+\zeta_l}^{\pi} \left\{ \left[1 - \frac{(\zeta - \pi)}{(2\zeta_l - \pi)} \right] \frac{\pi I^+(r + r_c \cos \zeta)}{G_R} + \frac{(\zeta - \pi)}{(2\zeta_l - \pi)} \frac{\pi I^-(r + r_c \cos \zeta)}{G_R} \right\} \sin \zeta d\zeta \right] \quad (\text{III.4.12})$$

En utilisant les relations (III.2.51) qui permettent d'exprimer l'intégrale précédente, on devra donc calculer numériquement :

$$\frac{\psi}{G_R} = \frac{1}{I_0(\delta_d R) + \alpha I_1(\delta_d R)} \left[\int_0^{\pi/2+\zeta_l} \left\{ \left[1 - \frac{(\zeta - \zeta_l)}{\pi} \right] [I_0(\tau_\zeta) + \alpha I_1(\tau_\zeta)] + \frac{(\zeta - \zeta_l)}{\pi} [I_0(\tau_\zeta) - \alpha I_1(\tau_\zeta)] \right\} \sin \zeta d\zeta \right. \\ \left. + \int_{\pi/2+\zeta_l}^{\pi} \left\{ \left[1 - \frac{(\zeta - \pi)}{(2\zeta_l - \pi)} \right] [I_0(\tau_\zeta) - \alpha I_1(\tau_\zeta)] + \frac{(\zeta - \pi)}{(2\zeta_l - \pi)} [I_0(\tau_\zeta) + \alpha I_1(\tau_\zeta)] \right\} \sin \zeta d\zeta \right] \\ \text{avec } \tau_\zeta = \delta_d (r + r_c \cos \zeta) \quad (\text{III.4.13})$$

Ce résultat, à partir duquel on vérifie à nouveau, en faisant tendre r_c (et donc ζ_l) vers zéro, que l'on obtient bien analytiquement l'expression de G/G_R (éq. III.2.51) de l'irradiance, permet enfin d'évaluer l'erreur commise en formant le rapport G/ψ :

$$\frac{G}{\psi} = \frac{2I_0(\delta_d r)}{\left[\int_0^{\pi/2+\zeta_l} \left\{ \left[1 - \frac{(\zeta - \zeta_l)}{\pi} \right] [I_0(\tau_\zeta) + \alpha I_1(\tau_\zeta)] + \frac{(\zeta - \zeta_l)}{\pi} [I_0(\tau_\zeta) - \alpha I_1(\tau_\zeta)] \right\} \sin \zeta d\zeta \right.} \quad (\text{III.4.14})$$

$$\left. + \int_{\pi/2+\zeta_l}^{\pi} \left\{ \left[1 - \frac{(\zeta - \pi)}{(2\zeta_l - \pi)} \right] [I_0(\tau_\zeta) - \alpha I_1(\tau_\zeta)] + \frac{(\zeta - \pi)}{(2\zeta_l - \pi)} [I_0(\tau_\zeta) + \alpha I_1(\tau_\zeta)] \right\} \sin \zeta d\zeta \right]$$

Cette analyse peut se poursuivre enfin dans le cas d'un rayonnement collimaté radialement, en remarquant alors que pour tenir compte des variations d'orientation de la surface de référence $d\vec{S}$, il faut définir un nouvel angle intermédiaire ($\zeta' < \zeta_l$) $\zeta' = \tan^{-1}(r_c / r)$ qui oblige à calculer l'intégrale de surface en trois parties :

$$\frac{\psi}{G_R} = \frac{1}{\pi r_c^2 G_R} \iint_S \vec{q}_\cap \cdot d\vec{S} = 2 \left[\int_0^{\pi/2} \frac{I_c^- [r + r_c \cos \zeta]}{G_R} \cos \left[\zeta \left(1 - \frac{2\zeta'}{\pi} \right) \right] \sin \zeta d\zeta \right. \quad (\text{III.4.15})$$

$$\left. + \int_{\pi/2+\zeta_l}^{\pi/2+\zeta_l} \frac{I_c^- [r + r_c \cos \zeta]}{G_R} \cos \left[\zeta \frac{\zeta'}{\zeta_l} + \frac{\pi}{2} - \zeta' \left(1 + \frac{\pi}{2\zeta_l} \right) \right] \sin \zeta d\zeta \right.$$

$$\left. + \int_{\pi/2+\zeta_l}^{\pi} \frac{I_c^+ [r + r_c \cos \zeta]}{G_R} \cos \left[\zeta \left(1 + \frac{\zeta_l}{\frac{\pi}{2} - \zeta_l} \right) - \frac{\pi\zeta_l}{\frac{\pi}{2} - \zeta_l} \right] \sin \zeta d\zeta \right]$$

Comme précédemment, en utilisant les relations adéquates (III.2.52), on obtient l'expression générale de ψ/G_R qui converge correctement vers l'irradiance normalisée G/G_R si r_c devient très petit, puis on forme le rapport G/ψ qui permettra d'estimer les erreurs commises en fonction de la concentration en biomasse :

$$\frac{G}{\psi} = \frac{I_0(\delta_c r)}{\left[\int_0^{\pi/2} [I_0(\tau_\zeta) + \alpha I_1(\tau_\zeta)] \cos \left[\zeta \left(1 - \frac{2\zeta'}{\pi} \right) \right] \sin \zeta d\zeta + \int_{\pi/2+\zeta_l}^{\pi/2+\zeta_l} [I_0(\tau_\zeta) + \alpha I_1(\tau_\zeta)] \cos \left[\zeta \frac{\zeta'}{\zeta_l} + \frac{\pi}{2} - \zeta' \left(1 + \frac{\pi}{2\zeta_l} \right) \right] \sin \zeta d\zeta \right.} \quad (\text{III.4.16})$$

$$\left. + \int_{\pi/2+\zeta_l}^{\pi} [I_0(\tau_\zeta) - \alpha I_1(\tau_\zeta)] \cos \left[\zeta \left(1 + \frac{\zeta_l}{\frac{\pi}{2} - \zeta_l} \right) - \frac{\pi\zeta_l}{\frac{\pi}{2} - \zeta_l} \right] \sin \zeta d\zeta \right]$$

avec $\tau_\zeta = \delta_c (r + r_c \cos \zeta)$

Les résultats des relations (III.4.14) pour un champ de radiation diffus, et (III.4.16) pour un champ collimaté donnant des résultats très similaires vis-à-vis de la correction de l'irradiance, nous n'avons tracé sur la figure III.12 que le cas collimaté, plus intéressant à commenter. On constate tout d'abord pour les différentes positions du capteur suffisamment éloignées du centre et compatibles avec notre hypothèse, que l'évolution de la correction G/ψ en fonction de la concentration en biomasse est très proche de celle que l'on avait en coordonnées rectangulaires sur la figure III.11, pour des diamètres de capteurs comparables (1 et 3 mm), et que l'effet de la position dans ce domaine apparaît négligeable. Cependant, ces courbes ont été obtenues avec un

rayon $R = 0,08$ m ce qui représente donc une épaisseur optique double par rapport au cas précédent. La correction apparaît donc deux fois moins importante qu'en rectangulaire pour une concentration donnée ; en réalité c'est le fait d'avoir un champ de radiation symétrique qui est beaucoup plus favorable à la mesure de l'irradiance par un capteur de débit de fluence et on aurait la même conclusion pour un réacteur rectangulaire illuminé des deux cotés. De façon identique, la relation (III.4.10) pour un capteur placé au centre du réacteur permet de tracer le rapport G/ψ en fonction de la concentration. Comme nous l'avions déjà fait remarqué, il apparaît ici une correction très importante, spécifique au champ collimaté (on ne retrouve pas ce phénomène pour un champ diffus), puisque même à dilution infinie, on mesure systématiquement deux fois l'irradiance. Ce problème est dû au fait qu'en rapprochant progressivement le capteur du centre, on intercepte de plus en plus de faisceaux qui arrivent normaux à la surface de référence du capteur, la situation parfaite étant atteinte au centre, ce qui supprime les termes en cosinus dans les intégrales et conduit à la limite à un facteur 2. Le passage du domaine de validité des équations (III.4.15-16) à l'équation (III.4.10) se fait proche du centre (dans le domaine $0 < r < 5 r_c$), d'autant plus brutalement que le diamètre du capteur est petit. Il est donc très difficile de savoir ce que l'on mesure exactement dans cette zone avec un capteur de débit de fluence, d'autant plus que généralement, tout champ de radiation possède une composante collimatée, ce qui introduit un facteur de correction compris entre 1 et 2 à dilution infinie !

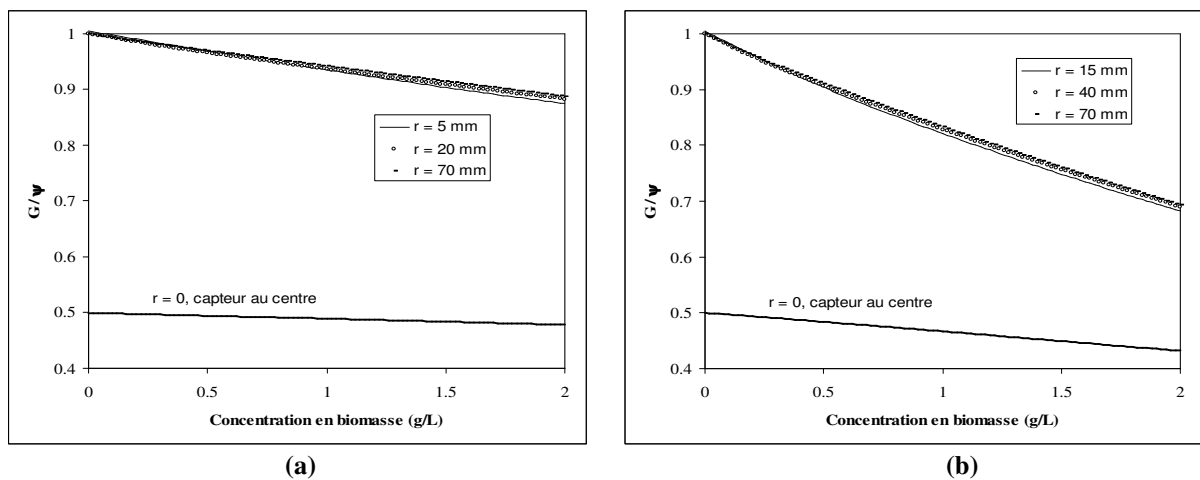


Figure III.12 : Facteurs de correction à appliquer lors de la mesure d'un débit de fluence ψ avec un capteur sphérique pour le calcul réel de l'irradiance G en fonction de la concentration en biomasse dans un PBR cylindrique radialement illuminé. Ces valeurs ont été obtenues par un modèle à deux flux pour le transfert de rayonnement, avec l'hypothèse d'un rayonnement incident collimaté. Deux diamètres différents de capteurs d_c ont été envisagés, un capteur $d_c = 1$ mm (a) et un capteur $d_c = 3$ mm (b). Différentes positions du capteur sont indiquées en paramètre (en respectant $r > 5 r_c$) ; de même, la position centrale ($r = 0$) est également représentée. Les propriétés radiatives utilisées sont des valeurs moyennes pour un micro-organisme photosynthétique et l'épaisseur du milieu est $R = 0,08$ m.

En conclusion de cette partie, il est important de retenir qu'il est rarement trivial d'utiliser un capteur sphérique de débit de fluence pour analyser et valider les calculs théoriques du champ d'irradiance au sein d'un PBR. Il s'agit dans tous les cas d'une expérience qui demande une très grande précision dans le positionnement du capteur (des systèmes spécifiques doivent être conçus pour travailler en coordonnées cartésiennes ou cylindriques) et dans l'analyse qui est faite de la mesure. Les figures III.11-12 permettent de conclure que si un capteur idéal existait pour travailler dans la gamme d'épaisseurs optiques utiles en PBR, il devrait avoir un diamètre d'1 mm pour être certain de pouvoir assimiler systématiquement la mesure à une irradiance avec une erreur inférieure à l'erreur de mesure et à la précision. Dans le cas du capteur commercial de 3 mm de diamètre que nous utilisons, ces figures peuvent permettre, le cas échéant, de corriger les valeurs de débits de fluence ainsi mesurées.

4.1.2- Détermination Expérimentale de la Densité de Flux Incidente et de ses Caractéristiques

La détermination de la densité de flux de rayonnement incidente dans le milieu réactionnel (il s'agit bien sûr dans ce cas de densité hémisphérique \bar{q}_Ω), voire sa caractérisation spectrale et directionnelle (intensité spécifique) est d'une importance considérable pour nos préoccupations, puisqu'il s'agit ni plus ni moins de connaître les conditions aux limites du problème de la façon la plus détaillée possible. Or, ce qui rend en partie si difficile le traitement de l'ETR en procédique est bien justement la nécessité de travailler sur un milieu fini à l'échelle d'un réacteur, de géométrie plus ou moins complexe, avec des conditions aux limites qui peuvent être très différentes (on peut par exemple comparer aux applications en astrophysique, qui de ce point de vue, sont éminemment plus simples). Ainsi, tous les efforts qui viennent d'être présentés sur la détermination des propriétés optiques et radiatives et sur les méthodes de résolution de l'ETR sont vains si l'on n'est pas capable de caractériser correctement le rayonnement incident sur le réacteur.

D'une façon générale, ces conditions aux limites peuvent être très hétérogènes sur la surface de transfert, et les densités de flux sont rarement parfaitement collimatées ou diffuses. Dans ces conditions, même s'il est possible (mais difficile) d'envisager, comme nous l'avons vu, l'utilisation de micro capteurs plans pour réaliser une cartographie des intensités spécifiques incidentes (grandeur de base qui pourra ensuite être intégrée), l'approche la plus réaliste consiste certainement en la substitution de la mesure par un modèle d'émission de lampe (ou de tout autre système d'éclairage), à partir duquel il devient possible de calculer les conditions aux limites (Cassano *et al.*, 1995 ; Romero *et al.*, 1997). Un tel modèle, donnant accès de façon détaillée à la composition spectrale et directionnelle du rayonnement incident peut alors être validé (au moins partiellement) par des mesures locales de densité de flux ou par actinométrie (voir plus loin). Néanmoins, ce type d'approche est plutôt réservé à une modélisation bi- ou tridimensionnelle du problème de transfert de rayonnement, et si l'on souhaite privilégier une approche intermédiaire, monodimensionnelle, il est possible, voire nécessaire, d'avoir une méthodologie expérimentale permettant une détermination précise des densités de flux incidentes considérées comme pseudo homogènes en surface et en direction. D'autre part, comme nous l'avons déjà mentionné, et comme nous le vérifierons en abordant ce problème au chapitre suivant, en terme d'optimisation de PBR, le contrôle du champ de radiation nécessite de concevoir des systèmes de génération de rayonnement les plus homogènes et symétriques possible. Ce point, qui nous tient particulièrement à cœur, renforce bien évidemment l'intérêt que l'on peut porter à l'approche monodimensionnelle du problème de transport de photons.

Ce paragraphe a donc pour but de présenter les différentes méthodes expérimentales que nous avons utilisées pour la caractérisation des densités de flux incidentes considérées comme pseudo homogènes, et ce pour différentes géométries de réacteurs.

4.1.2.1- Cartographie de Surface

L'utilisation de micro capteurs plans que nous avons décrits plus haut peut permettre de caractériser la densité de flux hémisphérique incidente \bar{q}_Ω en réalisant une cartographie de la surface de transfert, puis en moyennant les valeurs obtenues. Bien évidemment, cette méthode est d'autant plus difficile à mettre en œuvre que le rayonnement incident réel est hétérogène, car alors elle nécessite de très nombreuses mesures ou des interpolations difficiles. Dans le cas contraire, elle conduit à une bonne estimation de la densité de flux incidente moyenne, mais ne fournit aucune information sur les caractéristiques directionnelles du rayonnement. On peut cependant combler partiellement cette lacune en répétant les mesures avec un capteur de débit de fluence, desquelles on pourra déduire si l'on a plutôt un rayonnement diffus ou collimaté (Pottier *et al.*, 2005).

4.1.2.2- Utilisation d'un Capteur de Débit de Fluence pour les Problèmes Symétriques

Lorsque l'on a affaire à un champ de radiation symétrique, comme c'est le cas par exemple pour un réacteur cylindrique radialement illuminé, ou pour un réacteur rectangulaire illuminé de deux cotés, il est possible de bénéficier de cette symétrie en effectuant une mesure au centre du réacteur. On utilisera pour ce faire un capteur de débit de fluence si possible de gros diamètre pour moyennner les variations locales incidentes (en pratique nous utilisons un capteur de 6 cm de diamètre) que l'on déplacera sur l'axe central du réacteur. Dans ces conditions, la mesure obtenue est précise et remarquablement stable ; il suffit alors d'en déduire la densité de

flux incidente à partir de cette mesure indirecte, ce qui nécessite le calcul de la grandeur $\psi(r=0)/\bar{q}_\odot$. Cette méthode a déjà été discutée par le passé (Cornet *et al.*, 1995 ; Cornet *et al.*, 1997), mais reposait à l'époque sur une mauvaise description du transfert de rayonnement en coordonnées cylindriques comme nous l'avons déjà évoqué.

Dans le cas particulier d'un PBR cylindrique, le problème a partiellement été traité au paragraphe précédent dans lequel l'éq. (III.4.10) donne la solution générale pour le rapport $\psi(r=0)/G_R$, pour un rayonnement collimaté ou diffus et un milieu quelconque. Si l'on effectue la mesure dans l'air ou dans l'eau, on utilisera donc la limite de cette expression lorsque le coefficient d'extinction δ_c tend vers zéro, soit :

$$\lim_{\delta_c \rightarrow 0} \left[\frac{\psi}{G_R} \right] = 4\Lambda \left[1 + \frac{\alpha \delta_c}{4\Lambda} (r_c - 2R) \right] \quad (\text{III.4.17})$$

c'est-à-dire, que pour $\delta_c = 0$, on obtient :

$$\frac{\psi(r=0)}{G_R} = 4\Lambda \quad (\text{III.4.18})$$

En remarquant que pour un rayonnement diffus, $\Lambda = 1/2$, mais que $G_R = 2q_R$, et que pour un rayonnement collimaté $\Lambda = 1$ et $G_R = q_R$, on arrive au résultat remarquable que, quelle que soit la distribution angulaire du rayonnement, le débit de fluence mesuré au centre du réacteur est égal à quatre fois la densité de flux incidente hémisphérique (c'est parfois une définition donnée pour le débit de fluence) :

$$\boxed{\psi_0 = 4q_R} \quad (\text{III.4.19})$$

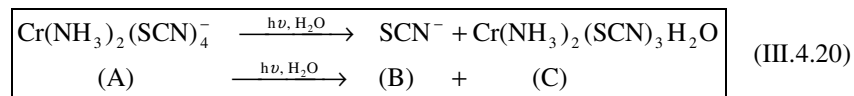
Cette méthode est donc d'une très grande simplicité de mise en œuvre, mais comme nous venons de le voir, elle ne peut donner aucune information sur le degré de collimation du rayonnement incident.

4.1.2.3- Actinométrie

L'actinométrie est incontestablement une des méthodes les mieux adaptées à la caractérisation rigoureuse des densités de flux incidentes sur les PBR puisqu'il s'agit de mettre en œuvre, dans le réacteur considéré, une réaction photochimique dont on connaît le rendement quantique. On se trouve donc en situation analogique parfaite avec la culture de micro-organismes photosynthétiques, à un détail d'importance près : le milieu est seulement absorbant et donc parfaitement caractérisable sans difficulté (coefficient d'absorption spectral, rendement quantique,...). De nombreux actinomètres différents sont disponibles commercialement (Wegner et Adamson, 1966) ; nous utiliserons préférentiellement le sel de reinecke (un complexe du chrome) qui présente l'avantage d'avoir un rendement quantique constant dans le PAR, de se synthétiser relativement facilement à partir des produits commerciaux, et dont la réaction photochimique produit un ion thiocyanate aisément dosable par spectrophotométrie. Ses inconvénients sont par contre liés au fait qu'il absorbe surtout en dessous de 650 nm et que son coefficient d'absorption est faible (environ dix fois moindre qu'un micro-organisme moyen en suspension).

La méthode utilisant le sel de reinecke a déjà largement été décrite pour différentes géométries de réacteurs (Cornet *et al.*, 1997). Nous nous proposons ici de la réactualiser brièvement en incluant les dernières avancées connues sur la résolution de l'ETR en milieu absorbant, en améliorant la prise en considération des différents comportements spectraux (problème crucial pour des lampes à faible température de couleur comme les lampes halogène), et surtout, en présentant une nouvelle approche permettant de caractériser le degré de collimation du rayonnement incident.

La réaction photochimique mise en jeu est la suivante :



Elle peut être suivie par dosage des ions thiocyanate formés au cours du temps d'irradiation, et l'on opérera à pH acide de façon à avoir des valeurs du rendement quantique \mathcal{E} [= 0,3 mol de A / mol de photon] compatibles avec un bon déroulement de l'expérience (typiquement 2 à 3 heures). Notons d'emblée qu'en l'absence de

correction, on obtiendra une densité de flux photonique (et non énergétique) en mol de photons.m⁻².s⁻¹ qui est une unité fort commode et très usitée en photosynthèse puisqu'il s'agit d'un processus photochimique indépendant de l'énergie du photon d'excitation. Nous reviendrons au chapitre 4 sur les avantages et inconvénients respectifs de cette unité dans le large contexte de ce travail et sur sa conversion en unités du système international. L'observable macroscopique sur le réacteur est donc la vitesse volumétrique moyenne de réaction, obtenue par intégration des vitesses locales au sein du réacteur et donnée, avec un rendement quantique constant, par :

$$\langle r_B \rangle = - \langle r_A \rangle = \mathcal{E} \langle \mathcal{A} \rangle \quad (\text{III.4.21})$$

Dans cette équation de vitesse, le terme $\langle \mathcal{A} \rangle$ est connu comme la vitesse volumétrique moyenne d'absorption de l'énergie radiante (VVMAER), obtenue à partir d'une double intégration (en volume puis en fréquence) de la vitesse volumétrique locale spectrique d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER) déjà discutée dans ce chapitre (éq. III.1.4) et au chapitre premier (éq. I.4.52), et donnée simplement localement par :

$$\mathcal{A}_\lambda = a_\lambda G_\lambda = E a'_\lambda C'_A G_\lambda \quad (\text{III.4.22})$$

où l'on préférera utiliser des grandeurs molaires (notées X') pour la loi de Beer dans le cas de l'actinométrie. Le calcul de la VVLAER nécessite donc de connaître les coefficients d'absorption spectraux du sel de reinecke, facilement calculables à partir du spectre d'absorption de la solution, ainsi que le champ d'irradiance spectrique. Ce dernier requiert bien sûr de résoudre l'ETR pour la géométrie considérée dans le cas d'un milieu absorbant ($\sigma_\lambda = \varpi_\lambda = b_\lambda = 0$), en fonction du champ de radiation incident, ce qui conduit généralement à des solutions analytiques, au moins dans le cadre de l'approximation monodimensionnelle qui nous intéresse ici.

Dans un premier temps, on considèrera que ces solutions analytiques sont données par le modèle à deux flux que l'on fera dégénérer dans le cas d'un milieu absorbant en prenant le module de diffusion linéaire α_λ égal à un, et le coefficient de diffusion σ_λ ou la fraction rétro diffusée b_λ égaux à zéro. Cette approche présente l'avantage de donner immédiatement accès à toutes les solutions analytiques développées au paragraphe 2.2. On montre alors, en faisant une approximation judicieuse des fonctions de Bessel modifiées de première espèce (pour la géométrie cylindrique), que la première intégration (spatiale), pour une longueur d'onde donnée, se met sous une forme générale qui ne dépend pas de la géométrie considérée :

$$\boxed{\begin{aligned} \langle \mathcal{A}_\lambda \rangle &= \frac{1}{V} \iiint_V \mathcal{A}_\lambda dV = \langle \mathcal{A}_{0,\lambda} \rangle [1 - \exp(-\tau_{U,\lambda})] \\ \text{où } \tau_{U,\lambda} &= A' E a'_\lambda C'_A U \\ \text{et } \langle \mathcal{A}_{0,\lambda} \rangle &= a_s q_{\cap,\lambda} \end{aligned}} \quad (\text{III.4.23})$$

Dans ces relations, U représente bien sûr la dimension caractéristique (L ou R), a_s est la surface spécifique illuminée qui vaut $1/L$ ou $2/L$ pour un réacteur rectangulaire éclairé d'un côté (respectivement des deux côtés), et $2/R$ pour un réacteur cylindrique radialement illuminé ; A' caractérise le champ de radiation ($A' = 1$ en collimaté et $A' = 2$ en diffus) et $q_{\cap,\lambda}$ représente la densité de flux spectrique hémisphérique incidente cherchée. Il apparaît ainsi clairement que la vitesse volumétrique spectrique moyenne d'absorption du rayonnement maximale $\langle \mathcal{A}_{0,\lambda} \rangle$, obtenue en limitation physique lorsque tous les photons incidents sont absorbés ($\tau_{U,\lambda} \rightarrow \infty$), ne dépend que des caractéristiques géométriques du réacteur et de la densité de flux incidente.

Pour exprimer la loi cinétique (III.4.21), il reste à réaliser l'intégration sur le domaine de longueurs d'ondes considéré (généralement le PAR), ce qui suppose de calculer :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \int_{\Delta\lambda=\text{PAR}} \langle \mathcal{A}_\lambda \rangle d\lambda = \int_{\Delta\lambda} \langle \mathcal{A}_{0,\lambda} \rangle [1 - \exp(-\tau_{U,\lambda})] d\lambda \quad (\text{III.4.24})$$

Cette intégration ne met en jeu qu'une donnée spectrique $q_{\cap,\lambda}$ et une donnée spectrale $E a'_\lambda$; plusieurs hypothèses étant alors envisageables pour effectuer l'intégrale. La plus simple consiste à considérer que la densité de flux incidente sera mesurée en débit de photons, indépendamment de leur longueur d'onde, c'est-à-dire que l'on mesure déjà une moyenne spectrique sur cette grandeur ; il ne reste alors qu'à calculer le coefficient d'absorption moyen $E a'$. Si l'on néglige le spectre d'émission des lampes utilisées, il suffira d'effectuer une moyenne simple telle que définie au chapitre 2 :

$$Ea' = \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} Ea'_\lambda d\lambda \quad (\text{II.2.55})$$

Cependant, cela suppose que le spectre d'émission des lampes soit très proche du spectre d'absorption du sel de reinecke, ce qui est loin d'être toujours le cas. Le coefficient d'absorption moyen sera donc plus précisément obtenu en faisant intervenir la fraction de densité photonique incidente pour le domaine spectral λ, f_λ (en nm^{-1}) caractérisant le spectre d'émission des lampes, par :

$$Ea' = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} Ea'_\lambda f_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f_\lambda d\lambda} \quad \text{où l'on prendra de préférence} \quad \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} f_\lambda d\lambda = 1 \quad (\text{III.4.25})$$

Finalement, cette méthode est encore approchée car elle suppose dans l'éq. (III.4.24) une équirépartition des photons vis à vis de la longueur d'onde dans la valeur moyenne $\langle \mathcal{A}_0 \rangle$. En réalité, la densité de flux incidente moyenne q_\cap résulte d'une intégration spectrique telle que :

$$q_{\cap, \lambda} = f_\lambda q_\cap$$

$$\text{vérifiant } q_\cap = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} q_{\cap, \lambda} d\lambda \quad (\text{III.4.26})$$

et l'on tirera donc partie de la connaissance de f_λ pour travailler rigoureusement pour chaque longueur d'onde λ . L'inconvénient de cette méthode rigoureuse est que l'on perd la possibilité de travailler avec l'expression intégrée (III.4.24) dans le bilan matière qui donnera l'évolution temporelle analytique de C'_A . On doit alors procéder à une intégration numérique de l'équation différentielle dans laquelle on utilisera :

$$\langle \mathcal{A} \rangle \cong \sum_i \mathcal{A}_{i, \lambda} \Delta\lambda_i$$

Détermination de la Densité de Flux Incidente

Il s'agit dans ce cas d'actinométrie au sens classique du terme et l'on aura que très partiellement besoin des relations que nous venons de discuter dans le sens où la détermination expérimentale de q_\cap doit se faire avec une concentration initiale C'_{A0} élevée de façon à travailler (si possible) en condition de limitation physique sur le réacteur. On opère alors avec une VVMAER $\langle \mathcal{A}_0 \rangle$ constante et maximale, et la loi de vitesse (III.4.21) devient triviale :

$$\langle r_B \rangle = -\langle r_A \rangle = \frac{dC'_B}{dt} = \mathcal{E} \langle \mathcal{A}_0 \rangle = \mathcal{E} a_s q_{\cap, app}$$

qui permet aisément d'accéder à la valeur de la densité de flux incidente apparente à partir de la pente expérimentale $\langle r_B \rangle$ par (voir figure III.13a) :

$$q_{\cap, app} = \frac{\langle r_B \rangle}{\mathcal{E} a_s} \quad (\text{III.4.27})$$

Nous avons ici introduit la densité de flux apparente $q_{\cap, app}$ car, comme nous l'avons déjà discuté, il faut rigoureusement tenir compte, sur l'ensemble du spectre considéré, des photons émis par les lampes qui n'ont pas été absorbés et n'ont donc pas réagi. Ainsi, la densité de flux incidente réelle q_\cap sera obtenue à partir d'un coefficient de correction \mathfrak{R} qui tient compte de l'efficacité d'absorption des photons incidents et sera calculé à partir du spectre d'émission des lampes, à l'aide des éqs. (III.4.24 et 26) par :

$$\mathfrak{R} = \frac{q_{\cap,app}}{q_{\cap}} = \frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A}_0 \rangle} = \frac{a_s \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} q_{\cap,\lambda} [1 - \exp(-\Lambda' Ea'_{\lambda} C'_{A0} U)] d\lambda}{a_s \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} q_{\cap,\lambda} d\lambda} \equiv \sum_{i=1}^N f_{i,\lambda} [1 - \exp(-\Lambda' Ea'_{i,\lambda} C'_{A0} U)] \Delta\lambda_i \quad (\text{III.4.28})$$

Le coefficient de correction \mathfrak{R} ainsi défini peut différer très sensiblement de un, notamment si l'on utilise des lampes de faible température de couleur, sa valeur peut diminuer jusqu'à $\frac{1}{2}$; dans le cas de l'utilisation de DEL rouges, il peut diminuer jusqu'à environ $\frac{1}{10}$; par contre, si l'on utilise des tubes fluorescents blancs, il reste très proche de 1. Notons enfin que la valeur de la densité de flux incidente moyenne ainsi déterminée q_{\cap} ne dépend pas, à nouveau, de la nature angulaire (diffuse ou collimatée) du rayonnement incident (excepté par le terme Λ' du coefficient de correction) comme on peut le vérifier sur une simulation d'expérience réalisée sur la figure III.13a. Bien évidemment, à l'inverse, on ne peut pas compter non plus sur ce type de méthode pour obtenir des informations sur le degré de collimation du rayonnement incident.

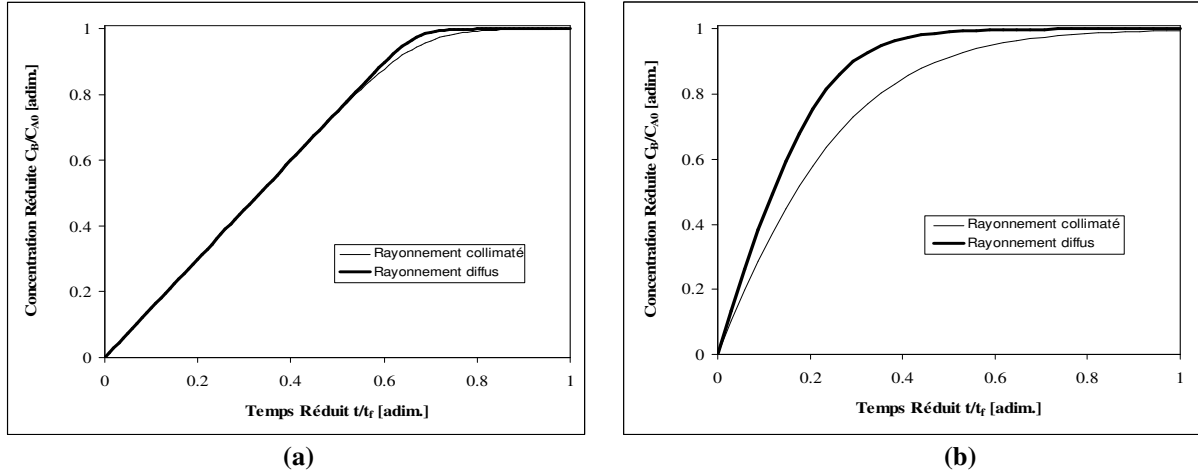


Figure III.13 : Simulation d'une expérience d'actinométrie utilisant la relation (III.4.30) pour un réacteur cylindrique de rayon $R = 0,08$ m, et radialement illuminé avec une densité de flux photonique incidente $q_{\cap} = 300 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Dans l'expérience (a), on utilise une concentration initiale élevée $C'_{A0} = 15 \text{ mol.m}^{-3}$ de façon à travailler en limitation physique (actinométrie conventionnelle pour la détermination de q_{\cap}) durant la quasi-totalité de l'expérience, conduisant ainsi à une évolution linéaire jusqu'à 80% de l'asymptote. Dans ces conditions, l'évolution de la concentration C'_B au cours du temps est la même pour un rayonnement incident collimaté (trait fin) ou diffus (trait épais). A l'opposé, dans l'expérience (b), on travaille avec une concentration initiale dix fois plus faible $C'_{A0} = 1,5 \text{ mol.m}^{-3}$ pour déterminer si les caractéristiques angulaires du rayonnement incident sont plutôt collimatée (trait fin) ou diffuse (trait épais).

Caractérisation de la Distribution Angulaire de la Densité de Flux Incidente

A l'opposé des conditions de détermination de la densité de flux incidente q_{\cap} , il est possible de déterminer si l'on est en présence d'un rayonnement collimaté ou diffus à condition de travailler en régime cinétique, c'est-à-dire à faible concentration initiale C'_{A0} . Dans ce cas, la vitesse de réaction (III.4.21) n'est plus constante et dépend du temps. Il est possible d'obtenir l'équation d'évolution de la concentration en thiocyanate formé $C'_B = f(t)$ en intégrant le bilan matière sur le sel de reinecke qui s'écrit simplement :

$$\frac{dC'_A}{dt} = - \langle r_A \rangle = - \mathcal{E} \langle \mathcal{A} \rangle \quad (\text{III.4.29})$$

et qui conduit, tous calculs faits à l'aide de (III.4.23-24), à l'expression générale indépendante de la géométrie du réacteur (Cornet *et al.*, 1997) :

$$C'_B = C'_{A0} - \frac{\ln \left\{ 1 + \exp \left(- \mathcal{A}' Ea' U \mathcal{E} a_s q_{\cap} t \right) \left[\exp \left(\mathcal{A}' Ea' C'_{A0} U \right) - 1 \right] \right\}}{\mathcal{A}' Ea' U} \quad (\text{III.4.30})$$

Comme on peut le constater sur la figure III.13b qui représente une simulation d'expérience avec une concentration initiale dix fois plus faible en sel de reinecke que dans le cas précédent, il est facile de vérifier si l'on obtient plutôt une réponse avec $\mathcal{A}' = 2$ (rayonnement quasi diffus) ou bien avec $\mathcal{A}' = 1$ (rayonnement quasi collimaté). Malheureusement, de nombreux cas pratiques peuvent se trouver entre ces deux situations, et il est intéressant de pouvoir caractériser plus avant la distribution angulaire incidente. Ceci est encore possible si l'on utilise une généralisation de la méthode à deux flux dont nous avons esquissé la démarche au paragraphe 2.2 de ce chapitre. En considérant une dépendance angulaire des intensités spécifiques de la forme de l'éq. (III.2.34) :

$$I_{\lambda}(\beta) = I_{\lambda} \left| \cos^n \beta \right| \quad (\text{III.2.34})$$

on peut moduler la méthode à deux flux par les moments d'ordre n de façon à pouvoir traiter une distribution angulaire quelconque pour le rayonnement incident au lieu des deux cas limite classiquement utilisés. Cette approche, développée récemment au laboratoire, sera avantageusement utilisée ici de façon plus simple pour un milieu absorbant. On montre alors (après quelques considérations mathématiques malgré tout pénibles pour l'ETR en coordonnées curvilignes) que l'on peut à nouveau utiliser l'éq. (III.4.30) en remplaçant la constante \mathcal{A}' par le terme $(n+2)/(n+1)$, soit :

$$C'_B = C'_{A0} - \frac{\ln \left\{ 1 + \exp \left(- \frac{n+2}{n+1} Ea' U \mathcal{E} a_s q_{\cap} t \right) \left[\exp \left(\frac{n+2}{n+1} Ea' C'_{A0} U \right) - 1 \right] \right\}}{\frac{n+2}{n+1} Ea' U} \quad (\text{III.4.31})$$

où n est appelé degré de collimation. Il est bien évident que l'on peut retrouver nos deux cas limite en prenant $n = 0$ pour le rayonnement diffus et $n = \infty$ pour le rayonnement collimaté ; toutes les valeurs intermédiaires de n générant une famille de courbes intermédiaires, permettant d'identifier le degré de collimation à partir des résultats expérimentaux. Ce raffinement est donc bien mieux adapté pour la caractérisation angulaire des densités de flux incidentes moyennes sur les PBR, compte tenu de la grande variété possible de sources lumineuses artificielles ou naturelles. L'intérêt est que cette information peut alors être couplée à une méthode de transfert à deux flux modulée par les moments d'ordre n , ou bien servir pour estimer correctement la distribution angulaire des intensités spécifiques incidentes pour une méthode d-S_N.

On se souviendra néanmoins que la démarche qui précède était basée sur des solutions analytiques donnant les profils d'irradiance obtenus en faisant dégénérer la méthode à deux flux pour un milieu absorbant. Malheureusement, si l'on obtient bien en faisant cela la solution exacte dans le cas d'un rayonnement collimaté, ce n'est pas le cas pour un rayonnement diffus pour lequel on constate une sous estimation notable des valeurs d'irradiance (nous avons déjà discuté ce problème lors des commentaires du tableau III.4 plus haut dans ce chapitre). Si l'on souhaite obtenir une description la plus fidèle possible du champ de radiation incident, on devra donc corriger ce problème dans la démarche précédente. On peut alors montrer qu'à la place de l'équation (III.4.24) pour un rayonnement diffus (en utilisant un coefficient d'absorption moyen et avec $\mathcal{A}' = 2$) :

$$\frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A}_0 \rangle} = 1 - \exp \left[- 2 Ea' C'_{A0} U \right] \quad (\text{III.4.24})$$

la solution rigoureuse de l'ETR monodimensionnelle pour une géométrie quelconque conduit à :

$$\frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A}_0 \rangle} = 1 + (Ea' C'_A U - 1) \exp[-Ea' C'_A U] - (Ea' C'_A U)^2 \text{Ei}(1, Ea' C'_A U) \quad (\text{III.4.32})$$

où $\text{Ei}(n, x)$ est la fonction intégrale exponentielle. Avec cette expression rigoureuse, il n'est plus possible d'obtenir une solution analytique donnant l'évolution temporelle de la concentration C'_B et l'on devra travailler, comme dans le cas d'une distribution photonique incidente quelconque f_λ rencontrée plus haut, de façon numérique. On peut néanmoins remarquer que l'éq. (III.4.32) est parfaitement bien approchée par une relation du type (III.4.24) en remplaçant le facteur 2 par un facteur 3/2. Si l'on admet cette approximation, on conservera la possibilité de travailler avec une solution analytique et un degré de collimation quelconque en utilisant au final la relation :

$$C'_B = C'_{A0} - \frac{\ln \left\{ 1 + \exp \left(-\frac{n+3/2}{n+1} Ea' U \Xi a_s q_\cap t \right) \left[\exp \left(\frac{n+3/2}{n+1} Ea' C'_{A0} U \right) - 1 \right] \right\}}{\frac{n+3/2}{n+1} Ea' U} \quad (\text{III.4.33})$$

Comme on peut le constater sur la figure III.14, l'écart qui peut être obtenu entre un champ incident diffus ou collimaté se réduit en réalité, et compte tenu de la meilleure précision expérimentale que l'on peut espérer sur ce type d'expérience, on ne pourra discerner réellement (hormis les valeurs extrêmes collimatée ou diffuse) qu'entre 3 valeurs pour le degré de collimation : $n = 1/2$, $3/2$, ou 4. Ceci n'est en rien choquant dans la mesure où ces mêmes valeurs conduisent à des profils régulièrement espacés (en accord avec la précision expérimentale également) pour l'irradiance lorsque l'on applique la méthode à deux flux modulée sur un PBR.

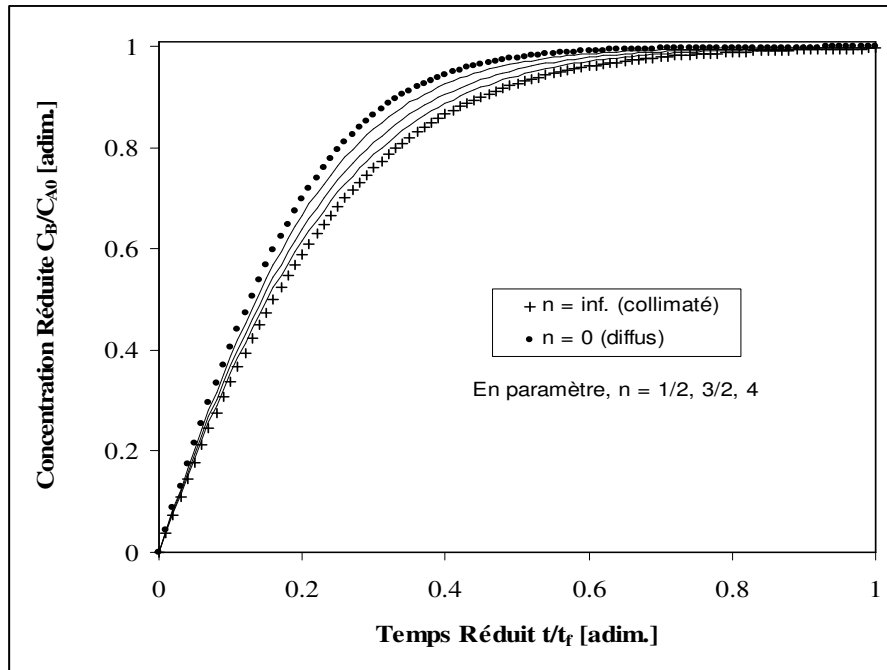


Figure III.14 : Simulation d'une expérience d'actinométrie utilisant la relation quasi exacte (III.4.33) pour un réacteur cylindrique de rayon $R = 0,08$ m, et radialement illuminé avec une densité de flux photonique incidente $q_\cap = 300 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. De façon à déterminer le degré de collimation n du rayonnement incident sur le réacteur, on utilise une faible concentration initiale $C'_{A0} = 1,5 \text{ mol.m}^{-3}$. Les résultats montrent qu'entre les évolutions extrêmes obtenues pour C'_B au cours du temps pour un rayonnement diffus ($n = 0$, points noirs) et collimaté ($n = \infty$, croix), la meilleure précision expérimentale ne permet que de discerner trois valeurs intermédiaires du degré de collimation : $n = 1/2$, $3/2$, et 4.

4.2- Comparaison des Différentes Approches Théoriques Développées pour le Calcul du Champ d'Irradiance en Photobioréacteur

Après avoir validé (au paragraphe 3) les méthodes prédictives de calcul des propriétés optiques et radiatives de micro-organismes, et discuté en début de ce paragraphe, les méthodes expérimentales pour la caractérisation des champs d'irradiance et des densités de flux incidentes dans les PBR, il nous reste ici à discuter les précisions relatives que l'on peut attendre des différentes méthodes de résolution de l'ETR que nous avons développées au paragraphe 2. Pour des raisons qui tiennent essentiellement à nos possibilités expérimentales, nous nous limiterons au cas de l'approximation monodimensionnelle, reportant la discussion de nos résultats tridimensionnels au paragraphe suivant, concernant les grandeurs moyennes spatiales sur le réacteur.

En lisant la partie qui précède, le lecteur aura retenu qu'il est extrêmement difficile et ambitieux de vouloir caractériser expérimentalement avec précision le champ d'irradiance au sein d'un PBR de géométrie donnée. Cette difficulté tient essentiellement à quatre facteurs :

- le besoin de connaître avec précision (au moins le mm) les coordonnées du point de mesure ;
- la nécessité de savoir corriger la mesure du débit de fluence en fonction de la concentration et éventuellement de la position (en cylindrique) ;
- la nécessité de prendre en compte d'une façon ou d'une autre l'inévitable hétérogénéité des conditions aux limites ;
- l'impossibilité de travailler de façon spectrale puisque les capteurs ne fournissent que des moyennes sur le PAR.

S'il ne faut pas, bien évidemment, renoncer à des mesures et à des caractérisations *in situ* au moyen de micro capteurs et de systèmes de positionnement (voir infra), la seule façon de comparer, avec une précision élevée, des méthodes entre elles avec des résultats expérimentaux consiste encore ici à utiliser un banc optique muni d'une sphère d'intégration. Bien sûr, dans ces conditions, on se trouve limité au cas pratique d'une incidence parfaitement collimatée en coordonnées cartésiennes, et les conclusions que l'on pourra déduire supposent que l'on soit capable de transposer ensuite le problème à d'autres géométries et conditions aux limites (ce que nous espérons avoir déjà démontré !).

Pour ces raisons incontournables, nous avons choisi de discuter la validité des méthodes de résolution de l'ETR sur des expériences réalisées à la sphère d'intégration dans le paragraphe qui suit, et d'en étendre les conclusions en terme de profils d'irradiance. Nous aborderons enfin, dans une dernière partie, une discussion sur la façon de comparer expérience et théorie pour la détermination de champs d'irradiances moyennées en fréquence sur des PBR ; des résultats préliminaires seront alors présentés.

4.2.1- Analyse des Transmissions et des Profils d'Irradiance Spectriques

4.2.1.1- Analyse des Transmissions Spectriques à la Sphère d'Intégration

Comme dans le cas de la validation des propriétés radiatives, nous travaillerons ici avec les trois mêmes micro-organismes représentatifs du monde microbien photosynthétique : une micro-algue eucaryote *Chlamydomonas reinhardtii* (tableau III.8), une bactérie pourpre *Rhodospirillum rubrum* (tableau III.9), et une cyanobactérie *Arthrospira platensis* (tableau III.10). En raison des temps calculs déjà évoqués, et pour plus de clarté dans la présentation, nous avons sélectionné (sur les 400 longueurs d'onde du PAR dont nous disposons) six longueurs d'onde caractéristiques de chaque micro-organisme (absorption ou diffusion majoritaire) pour établir les comparaisons et discuter les résultats. Nous avons ensuite procédé à deux types d'hypothèses concernant les propriétés radiatives. Dans un premier temps, les caractéristiques géométriques exactes de chaque micro-organisme (particule de Tchebychev et cylindre en l'occurrence) ont été utilisées pour le calcul prédictif des propriétés radiatives à partir bien évidemment de l'approximation de diffraction anormale présentée au

chapitre 2. Dans un deuxième temps, nous avons calculé ces propriétés en assimilant les particules à des sphères de volume équivalent, comme cela se fait dans la quasi-totalité de la littérature (en recourant alors à la théorie exacte de Lorenz-Mie). Dans tous les cas, nous comparons les méthodes rigoureuses d-S₃₂ et d-S₉₆ utilisant une quadrature de Lobatto, avec la méthode à deux flux. Cependant, dans le cas de l'approximation par des sphères, les résultats apparaissent systématiquement indépendants de l'ordre de la quadrature, nous nous sommes limité à indiquer d-S_N pour la méthode aux ordonnées discrètes d'ordre supérieur ou égal à 32.

Longueur d'onde (nm)	400	490	630	653	674	750
Transmission Expérimentale	0,0020	0,0019	0,0213	0,0045	0,0017	0,5053
Propriétés Radiatives Exactes						
Albédo ω_λ	0,7344	0,7526	0,8894	0,8432	0,7330	0,9832
Épaisseur optique $\tau_{L,\lambda}$	24,49	24,59	24,40	24,47	24,63	24,83
Fraction rétro diffusée $b_{2,\lambda}$	0,0088	0,0088	0,0067	0,0071	0,0077	0,0069
d-S ₉₆	0,0019 (-5%)	0,0019 (0%)	0,0302 (+40%)	0,0065 (+44%)	0,0012 (-25%)	0,5121 (+1%)
d-S ₃₂	0,0017 (-15%)	0,0018 (-5%)	0,0401 (×2)	0,0921 (+90%)	0,0010 (-40%)	0,5502 (+9%)
Deux Flux (S ₂)	0,0014 (-30%)	0,0020 (+5%)	0,0621 (×3)	0,0202 (×4)	0,0012 (-25%)	0,5560 (+10%)
Propriétés Radiatives en Sphère Equivalente						
Albédo ω_λ	0,6968	0,7145	0,8682	0,8129	0,6863	0,9775
Épaisseur optique $\tau_{L,\lambda}$	26,42	26,63	26,86	26,82	26,82	26,95
Fraction rétro diffusée $b_{2,\lambda}$	0,0091	0,0107	0,0230	0,0206	0,0136	0,0326
d-S _N	0,0002 (/10)	0,0003 (/7)	0,0188 (-10%)	0,0040 (-12%)	0,0001 (/13)	0,3771 (-25%)
Deux Flux (S ₂)	0,0003 (/7)	0,0004 (/5)	0,0175 (-17%)	0,0043 (-5%)	0,0002 (/10)	0,2762 (-45%)

Tableau III.8 : Comparaisons (pour quelques longueurs d'onde caractéristiques) entre les différentes approches théoriques développées pour la résolution prédictive de l'ETR monodimensionnelle et les résultats expérimentaux obtenus à la sphère d'intégration pour une suspension de *Chlamydomonas reinhardtii* 137c à 2,35 g/L (soit $N_p = 2,4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$). Tous les calculs tiennent compte d'une distribution de taille log-normale ($\sigma = 1,17$), et l'on a comparé les résultats donnés en utilisant des propriétés radiatives exactes [particule de Tchebychev $T_2(0,084)$], ou en les approximant par des particules sphériques de volume équivalent (les caractéristiques détaillées de ce micro-organisme sont données au paragraphe 3.3.1).

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux III.8-10 et montrent qu'en fonction des caractéristiques optiques du micro-organisme et de la concentration de l'échantillon considéré, on obtient des épaisseurs optiques assez variables, environ entre 4 et 35, ainsi que des albédos de diffusion compris entre 0,65 et 0,98 en fonction des longueurs d'onde. Malgré cela, il est possible de les commenter globalement pour faire ressortir les conclusions importantes.

Si l'on s'intéresse tout d'abord à l'utilisation de propriétés radiatives prenant en compte la forme exacte des particules (voir chapitre 2), on constate sans surprise que la méthode d'ordre le plus élevé d-S₉₆ donne toujours d'excellents résultats, en accord avec les figures (III.8-10) que nous avons présentées au paragraphe 3. L'écart moyen avec la valeur expérimentale augmente malgré tout logiquement avec l'épaisseur optique considérée ; il est dans l'ordre de 3% pour *Arthrospira* ($\tau_L \approx 5$), de 5% pour *Rhodospirillum* ($\tau_L \approx 22$), et de 20% pour *Chlamydomonas* ($\tau_L \approx 25$). Dans ce dernier cas cependant, et comme nous l'avons déjà indiqué, le relatif mauvais résultat est imputable à deux longueurs d'onde (en grisé sur le tableau III.8) pour lesquelles il y a probablement une légère erreur sur la partie imaginaire de l'indice de réfraction κ_λ . En effet, nous avons déjà fait remarquer qu'à cette valeur d'épaisseur optique, les 40% d'erreur obtenus dans ces cas peuvent résulter d'un écart de seulement 1% sur les propriétés optiques ou sur l'albédo qui en découle ! Si l'on excepte ce petit problème de propriété optique, on peut indiscutablement conclure que la méthode d-S₉₆, avec propriétés

radiatives réelles (et leur prise en compte dans la méthode via la matrice **P**), fournit une solution exacte au problème de transfert de rayonnement monodimensionnel, compte tenu de la précision expérimentale à laquelle on travaille sur le banc optique. La méthode d'ordre inférieur d-S₃₂ donne en moyenne des résultats un peu moins bons, bien que très satisfaisants (respectivement 12, 15 et 40%). Cependant, si l'on regarde les valeurs un peu plus en détail (et si l'on excepte les deux longueurs d'onde du tableau III.8 déjà évoquées), on constate que les écarts avec la méthode de référence d-S₉₆ se retrouvent, comme on pouvait s'y attendre, surtout sur les longueurs d'onde majoritairement diffusées (albédo et transmission plus élevés) qui peuvent nécessiter une description plus détaillée. Concernant les longueurs d'onde majoritairement absorbées, le gain de la méthode d-S₉₆ est minime et ne peut généralement pas justifier la forte augmentation de temps calcul générée. Enfin, dans le cas de l'utilisation des propriétés radiatives exactes, la méthode à deux flux, bien qu'encore moins précise, ne conduit pas ici à des résultats catastrophiques. En particulier pour *Chlamydomonas* (tableau III.8), les résultats sont tout à fait honorables à cette épaisseur optique (10 à 30% d'écart), ce qui est normal car l'incidence collimatée associée à une forme proche de la sphère constitue le cas le plus favorable possible pour l'application de cette méthode qui conserve le champ de radiation. Pour les deux micro-organismes cylindriques qui diffusent moins dans le sens du rayonnement incident, les résultats sont encore corrects pour *Arthrospira* à faible épaisseur optique (tableau III.10, mieux que 20%), mais deviennent limites pour *Rhodospirillum* à plus forte épaisseur optique (tableau III.9, 30 à 150%). Ces résultats néanmoins encourageants pour une méthode aussi simple doivent être fortement tempérés par le fait que l'on travaille en incidence collimatée qui est très favorable à cette méthode, compte tenu des fonctions de phase des micro-organismes. Nous avons déjà vu au paragraphe 2 que si l'on travaille avec une composante diffuse, les épaisseurs optiques maximales admissibles sont 5 à 10 fois plus faibles.

Longueur d'onde (nm)	374	433	513	649	805	850
Transmission Expérimentale	0,0026	0,1022	0,0210	0,4467	0,1660	0,0402
Propriétés Radiatives Exactes						
Albédo ϖ_λ	0,8566	0,9413	0,9021	0,9687	0,8941	0,8102
Epaisseur optique $\tau_{L,\lambda}$	34,47	25,78	27,76	17,68	12,90	12,65
Fraction rétro diffusée $b_{2,\lambda}$	0,0064	0,0070	0,0080	0,0098	0,0116	0,0123
d-S ₉₆	0,0025 (-4%)	0,1151 (+12%)	0,0220 (+5%)	0,4581 (+2%)	0,1614 (-3%)	0,0401 (0%)
d-S ₃₂	0,0027 (+4%)	0,1303 (+27%)	0,0241 (+14%)	0,4872 (+9%)	0,1461 (-12%)	0,0322 (-20%)
Deux Flux (S ₂)	0,0057 (×2,2)	0,1844 (+80%)	0,0512 (×2,4)	0,6034 (+35%)	0,2202 (+32%)	0,0804 (×2)
Propriétés Radiatives en Sphère Equivalente						
Albédo ϖ_λ	0,9021	0,9631	0,9118	0,9717	0,9003	0,8218
Epaisseur optique $\tau_{L,\lambda}$	53,37	42,05	32,37	20,62	14,48	14,02
Fraction rétro diffusée $b_{2,\lambda}$	0,0004	0,00055	0,0007	0,0011	0,0017	0,0018
d-S _N	0,0027 (+4%)	0,1532 (+50%)	0,0352 (+67%)	0,4671 (+5%)	0,1743 (+5%)	0,0531 (+33%)
Deux Flux (S ₂)	0,0053 (×2)	0,2073 (×2)	0,0561 (×2,7)	0,5463 (+22%)	0,2312 (+39%)	0,0805 (×2)

Tableau III.9 : Comparaisons (pour quelques longueurs d'onde caractéristiques) entre les différentes approches théoriques développées pour la résolution prédictive de l'ETR monodimensionnelle et les résultats expérimentaux obtenus à la sphère d'intégration pour une suspension de *Rhodospirillum rubrum* ATCC 25903 à 1,24 g/L (soit $N_p = 1,1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$). Tous les calculs tiennent compte d'une distribution de taille log-normale ($\sigma = 1,14$), et l'on a comparé les résultats donnés en utilisant des propriétés radiatives exactes [cylindre d'élongation $R = 0,263$], ou en les approximant par des particules sphériques de volume équivalent (les caractéristiques détaillées de ce micro-organisme sont données au paragraphe 3.3.2).

Si l'on regarde maintenant les résultats obtenus en utilisant des propriétés radiatives approximées par des sphères de volume équivalent comme cela se fait traditionnellement, on constate en premier lieu, que quelle que soit la méthode de résolution employée, on obtient de très mauvais résultats (typiquement entre un facteur 1,5 à 15 sur les exemples considérés) ; qui plus est, ceux-ci apparaissent relativement aléatoires. On remarque par exemple de façon surprenante que les résultats sont bien meilleurs (en relatif) pour *Rhodospirillum* (cylindre d'élongation $R = 1/4$) que pour *Chlamydomonas* (particule de Tchebychev proche de la sphère) ! Ceci vient du fait que l'approximation par une sphère (comme on peut le constater sur tous les tableaux III.8-10) modifie à la fois les sections efficaces (donc l'épaisseur optique τ_L et l'albédo de diffusion ϖ) et la fonction de phase (donc le diagramme de diffusion et la fraction rétro diffusée b_2). Or ces modifications peuvent conduire à des effets qui s'ajoutent ou qui se compensent dans la formulation du processus de transfert de rayonnement. Ce sont ces combinaisons aléatoires qui expliquent les résultats que l'on constate pour chaque micro-organisme, indépendamment de sa forme réelle :

- pour *Rhodospirillum* tout d'abord (cylindre de faible élongation, tableau III.9), l'albédo est peu modifié et l'augmentation artificielle importante de l'épaisseur optique est compensée par une rétro diffusion apparente plus faible. On obtient donc paradoxalement pour cette forme les meilleurs résultats par l'approximation sphérique (même pour des épaisseurs optiques relativement élevées) ;
- pour *Arthrospira* (cylindre de forte élongation, tableau III.10), on a une tendance vers un comportement nettement plus absorbant du milieu (baisse importante de l'albédo et de la fraction rétro diffusée), mais la nette diminution d'épaisseur optique jouant en sens inverse, on obtient finalement une surestimation des transmissions d'un facteur 1,5 à 3 ;
- concernant *Chlamydomonas* (particule de Tchebychev proche d'une sphère, tableau III.8), bien que les variations sur chaque paramètre sensible soient faibles, elles vont toutes dans le même sens (diminution de l'albédo et augmentation de l'épaisseur optique ainsi que de la fraction rétro diffusée) et on observe alors une sous estimation de la transmission d'un facteur 5 à 10 environ.

Il est bien évident que ce dernier résultat peut heurter dans la mesure où la particule considérée s'écarte de seulement 10% d'une sphère. Il illustre cependant parfaitement le fait que l'utilisation d'une approximation de forme est généralement un très mauvais choix, qui ne peut même pas être guidé par la forme réelle de la particule, puisque les nombreuses modifications qui en découlent sur les grandeurs clé caractérisant le transfert de rayonnement sont totalement imprévisibles et peuvent conduire à des écarts considérables si elles évoluent toutes dans le même sens. Notons néanmoins que les écarts que nous venons de discuter sont très relatifs puisqu'ils correspondent à des épaisseurs optiques différentes pour chaque microorganisme ; par exemple, il est facile de vérifier que si l'on utilise une suspension d'*Arthrospira* concentrée, avec une épaisseur optique égale à 25 (équivalente à celle de *Chlamydomonas*, tableau III.8), l'écart entre forme réelle et approximation par une sphère conduit à un facteur 150 !

Enfin, dans le cadre de l'approximation des propriétés radiatives par des sphères, il demeure possible de discuter à nouveau l'efficacité relative des différentes méthodes de résolution de l'ETR utilisées. Comme nous l'avons signalé en préambule, avec des propriétés équivalentes en sphère, on obtient généralement le même résultat avec les méthodes d-S₉₆ et d-S₃₂, ce qui n'est pas surprenant compte tenu des fonctions de phase générées pour des micro-organismes. La méthode d'ordre élevé d-S₉₆ perd donc tout son intérêt, ce qui explique aussi en partie que l'on considère généralement dans la littérature que l'ordre 32 est suffisant pour une solution exacte en monodimensionnel, ce qui n'est pas toujours le cas, comme nous l'avons vu avec des propriétés exactes. On constate également que les écarts demeurent assez réduits entre la méthode d-S_N et la méthode à deux flux (S₂), ce qui avait également été annoncé puisque l'incidence collimatée et la forme sphérique sont les deux facteurs les plus favorables à la mise en œuvre de la méthode à deux flux. Dans le cas d'*Arthrospira* par exemple (tableau III.10), les propriétés fantaisistes obtenues par l'approximation sphérique conduisent à un milieu quasi absorbant à faible épaisseur optique pour lequel on pourrait travailler avec la loi de Bouguer donnant une solution analytique qui est bien vérifiée par les méthodes numériques utilisées ici en incidence collimatée. Les plus mauvais résultats pour la méthode à deux flux sont alors obtenus pour *Rhodospirillum* (tableau III.9) pour lequel la faible fraction rétro diffusée et la forte épaisseur optique (ainsi que les valeurs non données ici du module de diffusion linéaire α qui tendent vers 1) font ressembler le milieu à un milieu absorbant, alors que la méthode d-S_N prouve qu'il existe une contribution non négligeable de la diffusion.

Longueur d'onde (nm)	440	490	540	620	655	674
Transmission Expérimentale	0,1371	0,2405	0,3803	0,2022	0,2608	0,2035
Propriétés Radiatives Exactes						
Albédo ϖ_λ	0,6630	0,7780	0,8296	0,7301	0,8110	0,7385
Épaisseur optique $\tau_{L,\lambda}$	5,235	4,820	4,320	5,002	5,386	5,445
Fraction rétro diffusée $b_{2,\lambda}$	0,0491	0,0341	0,0286	0,0331	0,0288	0,0327
d-S ₉₆	0,1401 (+2%)	0,2512 (+5%)	0,3841 (+1%)	0,2013 (-1%)	0,2690 (+3%)	0,1927 (-5%)
d-S ₃₂	0,1172 (-14%)	0,2883 (+20%)	0,4123 (+8%)	0,2102 (+3%)	0,2964 (+13%)	0,1753 (-14%)
Deux Flux (S ₂)	0,1452 (+6%)	0,3044 (+27%)	0,4335 (+14%)	0,2302 (+13%)	0,3204 (+23%)	0,2126 (+5%)
Propriétés Radiatives en Sphère Equivalente						
Albédo ϖ_λ	0,5225	0,6036	0,6826	0,5552	0,6119	0,5476
Épaisseur optique $\tau_{L,\lambda}$	1,998	1,998	2,004	2,010	2,010	2,016
Fraction rétro diffusée $b_{2,\lambda}$	0,0012	0,0019	0,0031	0,0016	0,0024	0,0015
d-S _N	0,3852 (×2,8)	0,4525 (+88%)	0,5286 (+39%)	0,4082 (×2)	0,4577 (+75%)	0,4013 (+97%)
Deux Flux (S ₂)	0,3852 (×2,8)	0,4525 (+88%)	0,5286 (+39%)	0,4082 (×2)	0,4577 (+75%)	0,4013 (+97%)

Tableau III.10 : Comparaisons (pour quelques longueurs d'onde caractéristiques) entre les différentes approches théoriques développées pour la résolution prédictive de l'ETR monodimensionnelle et les résultats expérimentaux obtenus à la sphère d'intégration pour une suspension d'*Arthrospira platensis* PCC 8005 à 0,60 g/L (soit $N_p = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-3}$). Tous les calculs tiennent compte d'une distribution de taille log-normale ($\sigma = 1,11$), et l'on a comparé les résultats donnés en utilisant des propriétés radiatives exactes [cylindre d'élongation $R = 0,028$], ou en les approximant par des particules sphériques de volume équivalent (les caractéristiques détaillées de ce micro-organisme sont données au paragraphe 3.3.3).

On retiendra donc en conclusion importante de cette partie qu'il n'est généralement pas raisonnable de travailler avec des approximations de propriétés radiatives par des sphères équivalentes (en surface ou en volume), sauf à s'en remettre à la chance. Cette conclusion vaut même pour des particules dont la forme s'éloigne peu de la sphère si l'on travaille avec des épaisseurs optiques importantes, et les écarts obtenus dans ce cas peuvent être considérables (plusieurs ordres de grandeurs). Bien pire pour les tenants de cette approche, on peut considérer qu'à partir d'une épaisseur optique de l'ordre de 10 à 30 (dépendant alors de la forme réelle des particules), il n'est jamais possible de décrire, même approximativement, le transfert de rayonnement en utilisant des fonctions de phases de sphères équivalentes, n'ayant même rien à voir avec les tailles et les propriétés optiques des particules considérées. Par contre, si l'on utilise les propriétés radiatives exactes des particules, il apparaît que la méthode à deux flux peut donner, dans le cas de micro-organismes et pour des épaisseurs optiques raisonnables qui dépendent beaucoup de la nature diffuse ou collimatée du rayonnement, des approximations honorables. En tout cas, il est évident qu'il est beaucoup plus important de travailler avec rigueur sur les propriétés radiatives que sur la méthode de résolution de l'ETR elle-même. C'est ce que nous allons brièvement chercher à illustrer sur des profils monodimensionnels dans le paragraphe qui suit.

4.2.1.2- Conclusions sur les Profils de Flux et d'Irradiance Spectriques

Les conclusions précédentes ont été établies sur des mesures et calculs de transmissions ; elles sont malgré tout transposables directement en termes de profils de densité de flux rayonnante ou d'irradiance spectrique puisque la transmission n'est autre que la mesure de la densité de flux normalisée en un point particulier (la sortie du milieu). Les figures III.15 (incidence collimatée) et III.16 (incidence diffuse) illustrent les écarts relatifs qui peuvent être obtenus sur des profils correspondant à l'extinction quasi-totale du rayonnement

dans un réacteur rectangulaire illuminé d'un coté (on a choisi à titre d'exemple les propriétés radiatives d'*Arthrospira* à 540 nm).

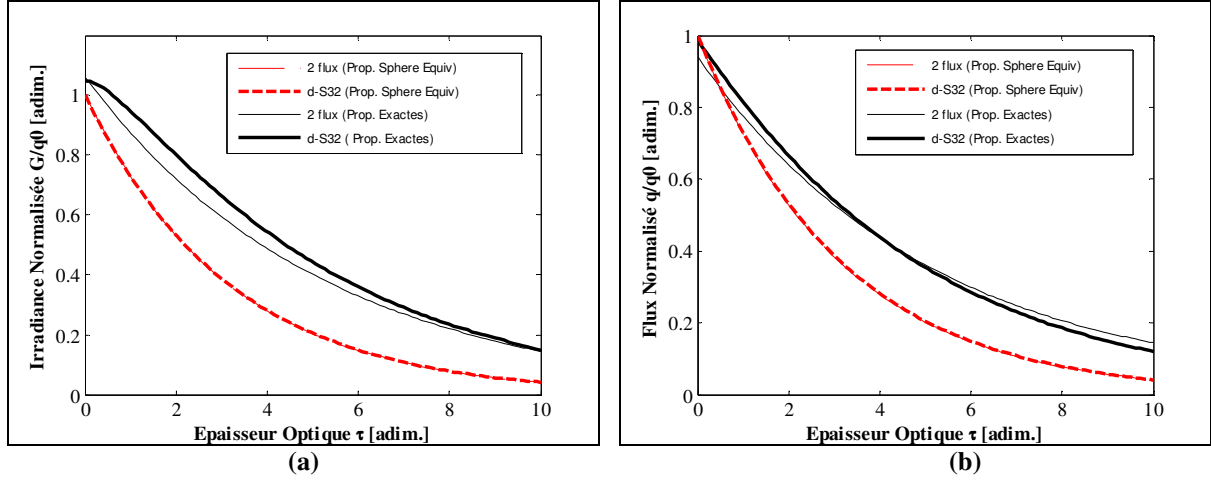


Figure III.15 : Profils d'irradiance normalisée G/q_0 (a) et de densité de flux rayonnante normalisée q/q_0 (b) en fonction de l'épaisseur optique τ dans un PBR rectangulaire illuminé d'un coté. Dans les deux cas, le rayonnement incident est collimaté et les propriétés radiatives utilisées sont celles d'*Arthrospira platensis* à 540 nm (voir tableau III.10 et paragraphe 3.3.3). En trait continu sont représentées les courbes obtenues en travaillant avec des propriétés radiatives exactes, soit par une méthode numérique rigoureuse d-S₃₂ (trait épais), soit à partir d'une solution analytique à deux flux (trait fin). La même comparaison est effectuée en utilisant des propriétés radiatives en sphères de volume équivalent (traits pointillés).

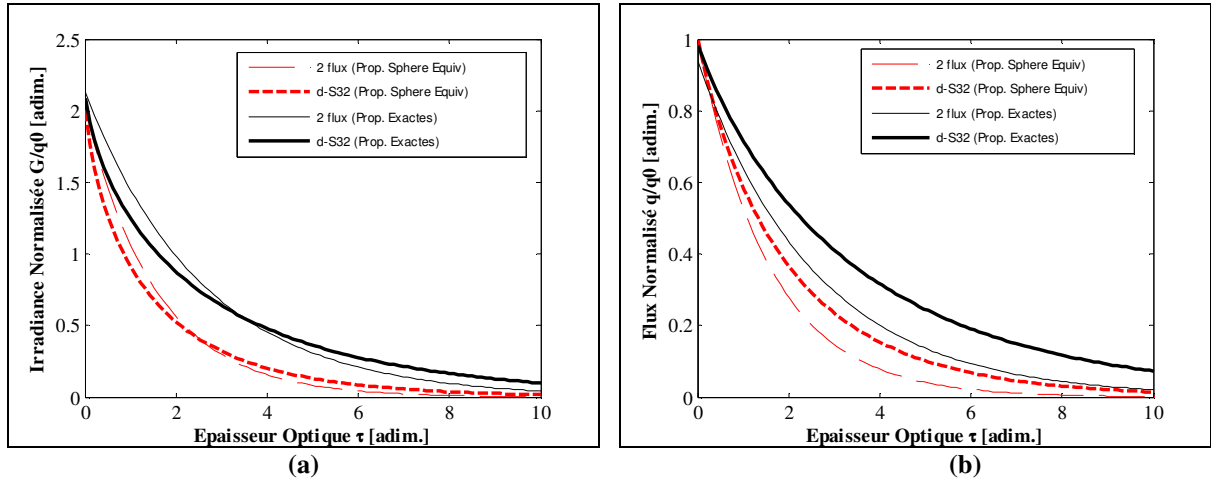


Figure III.16 : Profils d'irradiance normalisée G/q_0 (a) et de densité de flux rayonnante normalisée q/q_0 (b) en fonction de l'épaisseur optique τ dans un PBR rectangulaire illuminé d'un coté. Dans les deux cas, le rayonnement incident est diffus et les propriétés radiatives utilisées sont celles d'*Arthrospira platensis* à 540 nm (voir tableau III.10 et paragraphe 3.3.3). En trait continu sont représentées les courbes obtenues en travaillant avec des propriétés radiatives exactes, soit par une méthode numérique rigoureuse d-S₃₂ (trait épais), soit à partir d'une solution analytique à deux flux (trait fin). La même comparaison est effectuée en utilisant des propriétés radiatives en sphères de volume équivalent (traits pointillés).

Les mêmes constatations s'appliquent dans la mesure où il apparaît clairement qu'il est plus important d'avoir des propriétés radiatives exactes que des méthodes numériques élaborées si l'on souhaite simuler correctement le champ de radiation dans le réacteur. En effet, et surtout si l'on s'intéresse à l'irradiance comme grandeur clé du couplage cinétique et énergétique dans les PBR, on remarque que la méthode à deux flux avec propriétés radiatives exactes est une approximation très correcte en incidence collimatée (fig. III.15a) comme diffuse (fig. III.16a). Dans le cas collimaté correspondant à nos mesures de transmission, on constate que dans le cas de l'approximation par des sphères, les solutions numérique et analytique donnent le même résultat sur tout le domaine d'épaisseur optique. Cependant, ceci n'est pas une règle générale et, même si les profils restent proches, il est des longueurs d'onde où ils sont distincts et se croisent à une valeur de l'épaisseur optique correspondant à celle du tableau III.10. On peut aller plus loin dans nos conclusions puisqu'il apparaît également que les écarts sont plus importants, comme on pouvait s'y attendre, dans le cas d'un champ de radiation incident diffus. Néanmoins, ceci est surtout sensible en densité de flux, plus qu'en irradiance où l'on a deux familles de courbes distinctes. Ces conclusions sont importantes dans la mesure où le couplage avec le champ de rayonnement dans les applications de procédé se fait soit avec une grandeur, soit avec l'autre.

Si les résultats présentés ici se limitent à des systèmes en coordonnées cartésiennes pour raison de commodité, il est bien évident qu'il est possible d'étendre cette approche à des systèmes en coordonnées curvilignes, en particulier cylindriques. Dans le cas notamment de PBR éclairés radialement, on peut confirmer les conclusions précédentes même s'il existe des différences parfois plus marquées, liées à la symétrie cylindrique qui rend l'analyse moins triviale (irradiance réaugmentant au centre pour des solutions diluées, densité de flux négative,...).

4.2.2- Obtention des Profils d'Irradiance ou des Vitesses Volumétriques Locales d'Absorption du Rayonnement Moyennés en Fréquence

Comme nous l'avions déjà évoqué aux chapitres un et deux, ainsi que dans le paragraphe précédent concernant l'actinométrie, si les propriétés optiques et radiatives sont des données spectrales, on a systématiquement besoin de travailler avec des grandeurs moyennes intégrées en fréquence (irradiance ou VVLAER) puisque d'une part, on ne peut accéder expérimentalement qu'à ces grandeurs moyennes (dans le PAR), et d'autre part le couplage cinétique se formule à partir de la VVLAER moyenne spectrique \mathcal{A} . A l'échelle d'un PBR, on peut donc envisager deux approches différentes : soit l'on travaille à partir de propriétés optiques et radiatives déjà moyennées, tel que cela a été discuté en fin de chapitre deux ; soit on résout le problème de transfert de rayonnement pour chaque longueur d'onde du PAR à l'aide des propriétés spectrales, puis on effectue une intégration pour obtenir les valeurs moyennes. Ce dernier cas, plus rigoureux, est bien sûr beaucoup plus lourd à mettre en œuvre puisqu'il suppose que l'on possède les propriétés radiatives environ tous les nanomètres et que l'on résout l'ETR un grand nombre de fois avec une méthode donnée (ce qui est un problème dont nous avons déjà fait remarquer qu'il se vectorisait très bien). Cette approche implique également que l'on connaisse la densité de flux rayonnante incidente spectrique, telle que définie en distribution photonique par l'éq. (III.4.26). Si l'on travaille en densité énergétique, il est nécessaire de connaître la distribution g_λ du spectre d'émission des lampes, ce qui permet d'utiliser à partir de la mesure expérimentale de q_\cap :

$$q_{\cap,\lambda} = g_\lambda q_\cap \quad \text{vérifiant} \quad q_\cap = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} q_{\cap,\lambda} d\lambda \quad \text{et} \quad \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} g_\lambda d\lambda = 1 \quad (\text{III.4.34})$$

Notons alors que si l'on observe une distribution quasi homogène en fréquence comme c'est le cas par exemple pour certains tubes fluorescents, on prendra, si l'on choisit de travailler sur un intervalle spectral $\Delta\lambda$:

$$g_\lambda = \text{cte} = \frac{1}{N} \quad \text{et} \quad q_{\cap,\lambda} = \frac{q_\cap}{N} \quad \text{avec} \quad N = \frac{(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})}{\Delta\lambda} \quad (\text{III.4.35})$$

La résolution des N ETR ainsi générées permettra de calculer par intégration l'irradiance moyenne spectrique G_λ (on choisit ici une notation distincte de G obtenue directement à partir des propriétés moyennes, car s'il s'agit bien physiquement de la même grandeur, on va voir que les valeurs numériques peuvent différer) simplement par :

$$G_{\Sigma} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} G_{\lambda} d\lambda \cong \sum_{i=1}^N G_{i,\lambda} \Delta\lambda_i \quad (\text{III.4.36})$$

Il est donc possible de comparer les résultats obtenus par la méthode approchée utilisant des propriétés radiatives moyennes G (coefficients d'absorption et de diffusion ainsi que la fonction de phase calculés à l'aide de l'indice complexe moyen $m = n - i\kappa$ défini au paragraphe 6.1.2.2 du chapitre 2, et choix d'une longueur d'onde moyenne en fonction du spectre considéré – voir appendice III.2) et par la méthode rigoureuse donnant G_{Σ} (éq. III.4.36), ainsi qu'à des résultats expérimentaux. A ce propos, la caractérisation de notre PBR de recherche étant en cours à l'aide d'un système de mesure développé pour travailler en coordonnées cylindriques de façon suffisamment précise, nous présentons des résultats obtenus sur un PBR torique à section rectangulaire (du GEPEA de Nantes) et récemment publiés (Pottier *et al.*, 2005) sur la figure III.17.

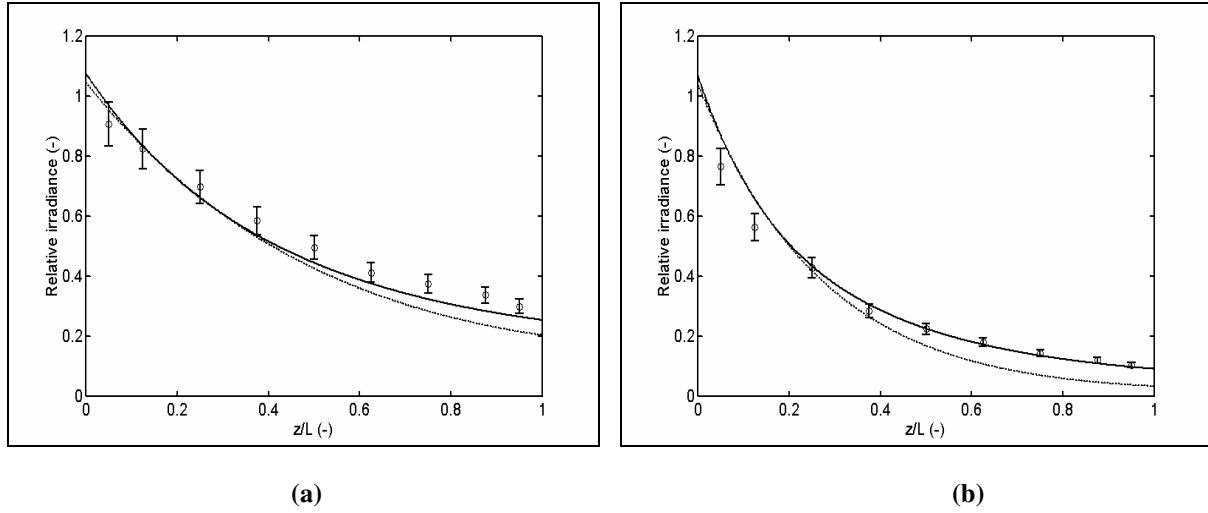


Figure III.17 (d'après Pottier *et al.*, 2005) : Comparaison entre des mesures d'irradiance normalisée G/q_0 en fonction de l'épaisseur réduite $Z = z/L$ sur un PBR rectangulaire ($L = 0,04$ m) effectuées à l'aide d'un micro capteur de 3 mm de diamètre, et des profils calculés par une approche à deux flux avec réflexion arrière (éq. III.2.32), soit à partir de propriétés radiatives moyennes (G , trait clair – appendice III.2), soit à partir d'une moyenne spectrique rigoureuse (G_{Σ} , trait foncé). Le micro-organisme cultivé est *Chlamydomonas reinhardtii* à la concentration de 0,25 g/L, soit $\tau = 10$ (a) ou à 0,5 g/L, soit $\tau = 20$ (b).

Compte tenu de la difficulté largement évoquée de travailler à l'échelle du réacteur, à la fois pour une mesure précise de la densité de flux incidente, ainsi que pour la mesure des irradiances locales, on constate globalement un très bon accord entre les données expérimentales et le modèle simplifié à deux flux. Ceci confirme, en moyenne spectrique et dans un réacteur, ce que nous observions dans la discussion du tableau III.8, c'est-à-dire que pour ce micro-organisme et à ces épaisseurs optiques, le modèle à deux flux reste une bonne approximation avec une incidence quasi collimatée. De plus, il est évident sur cette figure que l'approche rigoureuse utilisant une moyenne spectrique améliore l'adéquation avec les résultats expérimentaux.

On comprend mieux pourquoi il est approximatif de travailler avec des propriétés radiatives moyennes si l'on cherche à représenter la façon dont la distribution spectrale évolue en fonction de l'épaisseur optique dans un PBR. Pour ce faire, il est judicieux de former un rapport conduisant à une irradiance normalisée G^* telle que (si l'on admet une distribution énergétique incidente homogène) :

$$G_{\lambda}^* = \frac{G_{\lambda}/q_{0,\lambda}}{G_{\Sigma}/q_0} = \frac{G_{\lambda}/g_{\lambda}q_0}{G_{\Sigma}/q_0} = \frac{G_{\lambda}}{g_{\lambda}G_{\Sigma}} = \frac{G_{\lambda}}{\frac{1}{N} \int_{\lambda} G_{\lambda} d\lambda} \cong \frac{N G_{\lambda}}{\sum_{i=1}^N G_{i,\lambda} \Delta\lambda_i} = \frac{N G_{\lambda}}{G_{\Sigma}} \quad (\text{III.4.37})$$

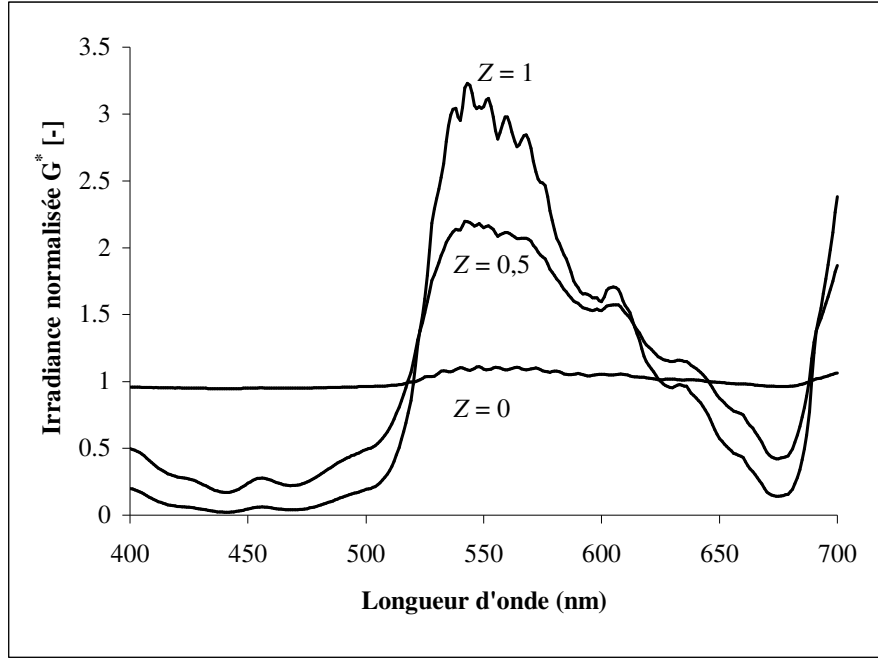


Figure III.18 (d'après Pottier *et al.*, 2005) : Tracés comparatifs de l'irradiance normalisée spectrique G^* (éq. III.4.37) en fonction de la longueur d'onde dans le PAR, dans un PBR rectangulaire ($L = 0,04$ m) à différentes profondeurs réduites $Z = z/L$ (indiquées en paramètre sur la figure). Ces résultats ont été obtenus avec *Chlamydomonas reinhardtii* à la concentration de $0,5$ g/L, soit $\tau = 20$ (correspondant au cas (b) de la figure III.17), en utilisant un modèle à deux flux pour le calcul des profils d'irradiance.

Ce rapport a été calculé pour trois épaisseurs réduites ($Z = 0 - 0,5 - 1$) dans le PBR précédent avec *Chlamydomonas reinhardtii* comme micro-organisme, et représenté en fonction de la longueur d'onde dans le PAR sur la figure III.18 (Pottier *et al.*, 2005). On constate que si la distribution spectrale est sensiblement homogène à l'entrée dans le milieu ($Z = 0$), elle est très rapidement modifiée en fonction de la profondeur, et qu'à la sortie du milieu ($Z = 1$), les fréquences bleues et rouges sont largement épuisées, alors même que ne subsistent uniquement que des fréquences vertes. Dans ce cas, l'utilisation notamment de coefficients moyens, ne tenant pas compte de la distribution spectrale d'énergie et donc, en toute rigueur plutôt adaptés pour rendre compte des conditions incidentes (Z proche de zéro), ne peut que conduire à des résultats approximatifs. Ceci est bien sûr d'autant plus marqué que l'on a une distribution d'énergie incidente hétérogène, comme c'est le cas, par exemple, pour des lampes halogènes.

Le problème est encore plus critique si l'on souhaite déterminer la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante moyenne spectrique \mathcal{A} , à partir de laquelle découle toute l'analyse énergétique et cinétique du PBR. En effet, nous avons déjà rappelé que la VVLAER spectrique était le produit de deux grandeurs qui dépendent de la longueur d'onde, soit (éq. I.4.52 et III.1.4) :

$$\mathcal{A}_\lambda = a_\lambda G_\lambda$$

On peut donc définir, de la même façon que pour l'irradiance, une VVLAER moyenne \mathcal{A}_Σ (qui diffère numériquement de la VVLAER $\mathcal{A} = aG$ obtenue directement à partir du produit du coefficient d'absorption linéique moyen par l'irradiance moyenne) par :

$$\mathcal{A}_\Sigma = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} a_\lambda G_\lambda d\lambda \cong \sum_{i=1}^N a_{i,\lambda} G_{i,\lambda} \Delta\lambda_i \quad (\text{III.4.38})$$

Gardant en mémoire les résultats de la figure III.18, on peut alors s'attendre à ce que l'utilisation de grandeurs moyennes pour calculer \mathcal{A} conduise, en fonction de la profondeur, à une erreur non négligeable, puisque dans le

cas de *Chlamydomonas*, le rayonnement vert qui apparaît progressivement est très mal absorbé (par définition de ce résultat), et devrait donc être affecté d'un coefficient linéique d'absorption plus faible dans le calcul de la VVLAER. Ce problème est par contre traité rigoureusement lorsque l'on procède à l'aide de la relation (III.4.38). En réalité l'écart entre la solution exacte \mathcal{A}_E et approchée \mathcal{A} dépendra d'une possible compensation ou non des grandeurs moyennes a et G . A titre d'exemple, les deux profils (normalisés par la VVMAER maximale $\langle \mathcal{A}_0 \rangle$) ont été calculés pour un PBR rectangulaire ($L = 0,03$ m) dans lequel on cultive *Rhodospirillum rubrum* sur la figure III.19 (à partir des propriétés radiatives moyennes données dans l'appendice III.2).

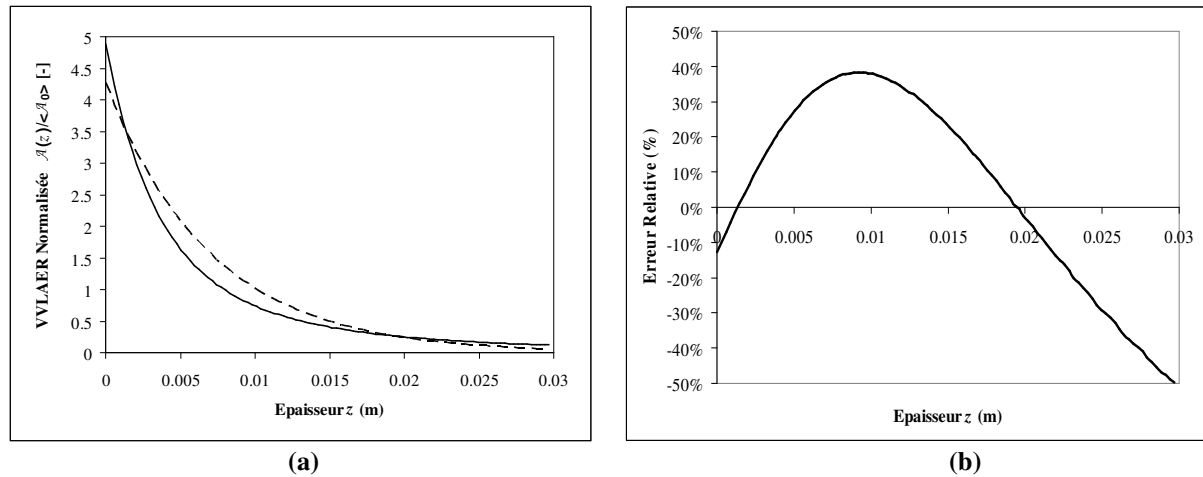


Figure III.19 : Comparaison (a) entre la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER) obtenue de façon rigoureuse par intégration moyenne spectrique \mathcal{A}_E (trait continu, eq III.4.38), et directement à partir de grandeurs moyennes \mathcal{A} (trait pointillé – appendice III.2). L'erreur relative commise par cette dernière approximation est également indiquée (b). Ces simulations sont issues d'un modèle à deux flux pour un PBR rectangulaire illuminé d'un côté avec incidence collimatée ; le microorganisme utilisé est *Rhodospirillum rubrum* à la concentration de 1 g/L (voir paragraphe 3.3.2).

De façon surprenante, on constate que les courbes se croisent plusieurs fois (fig. III.19a) et que l'écart entre les deux approches de calcul de la VVLAER peut être important dans certaines zones du PBR (fig. III.19b), atteignant dans cet exemple jusqu'à $\pm 50\%$.

L'ensemble de ces constatations est donc réellement à prendre en considération lorsque l'on doit (et c'est quasiment toujours le cas) travailler avec des grandeurs moyennes spectrales. Pour les applications en PBR, il est clair que l'on devra faire la part des choses entre la nécessité d'avoir une formulation précise du couplage cinétique ainsi qu'une détermination précise du point de compensation de la photosynthèse, et le surplus d'information et de temps calcul généré par l'utilisation d'une approche exacte. De même, nous verrons dans le dernier paragraphe de ce chapitre, que le calcul précis d'une vitesse volumétrique moyenne d'absorption de l'énergie radiante $\langle \mathcal{A} \rangle$ passant par une intégration spatiale, et à la base des bilans enthalpique et entropique sur le PBR, se heurte au même dilemme.

5- Obtention de la Vitesse Moyenne Spatiale d'Absorption du Rayonnement pour les Bilans Spatiaux d'Énergie et d'Entropie

Il n'est jamais inutile de rappeler que notre discipline se caractérise par des applications à l'échelle spatiale (l'échelle du PBR dans notre cas), même si l'on doit parfois initialement descendre d'une ou deux échelles de description (l'équation de transport et les bilans locaux dans le cas présent). Dans de nombreux cas

pratiques en procédique, les bilans spatiaux qui permettent de formuler les problèmes (Bird, 1957 et 1993) peuvent être écrits directement (c'est le fameux « Bird Spirit » si mal interprété de nos jours !). Cependant, nous avons vu au chapitre premier, que dans le cas de problématiques impliquant l'électromagnétisme, il est généralement nécessaire de passer par une étape d'intégration de l'échelle locale car il est très rare de pouvoir estimer directement les termes liés au couplage avec les champs (Cornet, 2005). C'est bien évidemment le cas des PBR où tout découle comme nous l'avons vu, du champ d'irradiance, excepté si l'on a uniquement besoin du bilan enthalpique pour un réacteur fonctionnant en limitation physique, ou bien si l'on est capable d'appliquer expérimentalement le bilan spatial d'énergie de la phase photonique (voir infra).

Par ailleurs, les bilans d'énergie et d'entropie jouent un rôle crucial dans l'énergétique des PBR (analyse enthalpique et exergetique,...), ce dernier est de plus la clé de voûte de la formulation du couplage cinétique (qui sera abordée au chapitre 4) par la thermodynamique phénoménologique linéaire des processus irréversibles. Dans la mesure où ces bilans, dans le cas d'une application à couplage faible (définie au chapitre premier), ne mettent en jeu que les termes d'énergie échangée entre les phases matérielle et photonique (absorption, et le cas échéant, émission), il est possible de les discuter dès à présent, à partir du calcul de la VVMAER. On supposera dans cette partie que la VVLAER a déjà été obtenue par une des deux approches présentée précédemment (\mathcal{A} ou \mathcal{A}_x), pour ne s'intéresser qu'à la moyenne spatiale. Cependant, il est bien évident que l'ordre des intégrations peut être permuté si besoin, et que tout ce qui est décrit ultérieurement s'applique également en grandeurs spectrales (en rajoutant l'indice λ) si l'ordre inverse s'avère, le cas échéant, plus judicieux (voir par exemple la partie sur l'actinométrie, paragraphe 4.1.2.3).

Dans le cas des applications en PBR, le terme d'émission étant négligeable, il s'agit donc, dans cette dernière partie, d'examiner les différentes possibilités (en terme de simplifications géométriques) de calculer la VVMAER $\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{V} \iiint_V \mathcal{A}(\vec{r}) dV$, ainsi que sa mise en œuvre dans les bilans spatiaux d'énergie et d'entropie.

Après avoir rapidement discuté les possibilités d'estimation de ce terme à partir du bilan spatial de la phase photonique, nous envisagerons donc à nouveau, avant de terminer sur les bilans eux-mêmes, l'approche simplifiée monodimensionnelle, puis l'approche, plus rigoureuse, tridimensionnelle.

5.1- Bilan Spatial d'Énergie Radiante de la Phase Photonique

Le bilan local d'énergie radiante de la phase photonique (éq. III.1.4), considéré en régime quasi stationnaire dans toutes les applications de procédique, peut être intégré sur le volume du PBR, pour donner sans difficulté particulière (en transformant l'intégrale de volume de la convergence de densité de flux rayonnante en intégrale sur la surface fermée du réacteur) :

$$\langle \mathcal{A} \rangle - \langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{1}{V} \oint_S \vec{q} \cdot d\vec{S} = \frac{1}{V} \left[S_0 (q_\cap - q_{\text{réf}}) - \sum_{S=S_0} S_i q_i \right] = \frac{1}{V} \left[S_0 q_0 - \sum_{S=S_0} S_i q_i \right] \quad (\text{III.5.1})$$

Il est bien évident que dans le terme de droite, les densités de flux hémisphériques incidente q_\cap ou réfléchie $q_{\text{réf}}$, ainsi que les densités de flux q_i sont des moyennes de surface (ce point ne prêtant pas à confusion, nous n'avons pas introduit de notation spécifique). Dans le cas particulier d'une approximation monodimensionnelle et avec un terme d'émission négligeable, seules comptent les surfaces d'incidence et éventuellement de transmission (alors égales) et en définissant la surface spécifique éclairée du PBR $a_s = S_0/V$, on obtient simplement :

$$\frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{a_s q_\cap} = \frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A}_0 \rangle} = 1 - R - T \quad (\text{III.5.2})$$

où R et T sont bien sûr la réflexion et la transmission. Comme nous le verrons plus loin, cette approche qui néglige les surfaces parallèles au sens privilégié du rayonnement, donc les effets de bords, tend à surestimer la VVMAER, d'autant plus que l'épaisseur est importante.

D'une façon générale, les bilans (III.5.1-2) sont très difficilement exploitables expérimentalement en raisons des difficultés multiples pour estimer correctement tous les termes, à l'exception de q_0 (voir supra), dans

la plupart des conceptions de PBR. Quitte à travailler numériquement, on préférera donc directement estimer, de façon plus générale, la VVMAER à partir des propriétés de la phase matérielle, ce qui fait que ce bilan est peu utilisé (il peut s'avérer néanmoins un excellent outil de vérification de la conservation de l'énergie). Néanmoins, dans le cas optimal où le PBR fonctionne en limitation physique ($T \cong 0$), la seule connaissance de la réflexion R permet d'estimer les performances maximales du réacteur en fonction de la densité de flux incidente q_0 et de sa conception géométrique a_s , indépendamment de la phase matérielle.

5.2- Calcul de la Vitesse Volumétrique Moyenne d'Absorption du Rayonnement pour les Applications Monodimensionnelles

Lorsqu'une approximation monodimensionnelle a été choisie pour la modélisation du transfert de rayonnement sur un PBR de géométrie donnée, elle permet généralement de la même façon d'obtenir la VVMAER à partir d'une intégration simple sur la variable d'espace u privilégiée. Ainsi, les relations monodimensionnelles développées pour le calcul du champ d'irradiance, soit au paragraphe 2.2 pour des solutions analytiques approchées, soit au paragraphe 2.3 pour des solutions exactes numériques, sont exploitables directement comme nous allons le voir rapidement.

5.2.1- Méthode à Deux Flux

Nous nous limiterons en effet ici à traiter l'approximation à deux flux dont nous avons déjà largement discuté l'intérêt au cours de ce chapitre. Les principaux cas pratiques que nous avons développés au paragraphe 2.2 permettent donc sans difficulté particulière, en réalisant une intégrale moyenne spatiale sur la variable d'espace considérée, d'obtenir l'expression analytique de la VVMAER sur la phase matérielle. Ainsi, dans le cas d'un réacteur rectangulaire illuminé d'un seul côté avec réflexion sur la paroi arrière, on obtient :

$$\frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A}_0 \rangle} = 1 - \left[\frac{4\alpha(1-\rho) + (1+\alpha)[\rho(1+\alpha)\exp(-\delta L) - (1-\alpha)\exp(-\delta L)] + (1-\alpha)[(1+\alpha)\exp(\delta L) - \rho(1-\alpha)\exp(\delta L)]}{(1+\alpha)^2 \exp(\delta L) - (1-\alpha)^2 \exp(-\delta L) + \rho(1-\alpha^2)[\exp(-\delta L) - \exp(\delta L)]} \right] \quad (\text{III.5.3})$$

dans laquelle $\langle \mathcal{A}_0 \rangle$ est la VVMAER maximale définie dans les relations (III.4.23 ou III.5.2) et où on utilisera l'expression correcte du coefficient d'extinction δ en fonction de l'hypothèse sur le champ de rayonnement (voir paragraphe 2.2.1.1). Si la réflexion est absente ($\rho = 0$), l'expression précédente conduit alors tout simplement à (Cornet *et al.*, 1992 et 1994) :

$$\frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A}_0 \rangle} = 1 - \left[\frac{4\alpha + (1-\alpha^2)[\exp(\delta L) - \exp(-\delta L)]}{(1+\alpha)^2 \exp(\delta L) - (1-\alpha)^2 \exp(-\delta L)} \right] \quad (\text{III.5.4})$$

Cette relation permet de vérifier au passage que le résultat est bien conforme au bilan de la phase photonique (III.5.2) puisque l'on reconnaît les expressions de la transmission et de la réflexion données par les éqs (III.2.17). Si ce même réacteur est illuminé de deux côtés opposés avec la même densité de flux incidente, le résultat de l'intégration spatiale est alors, en négligeant la réflexion des parois incidentes (Cornet *et al.*, 1995) :

$$\frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A}_0 \rangle} = 2\alpha \left[\frac{(1+\alpha)\exp(\delta L) - (1-\alpha)\exp(-\delta L) - 2}{(1+\alpha)^2 \exp(\delta L) - (1-\alpha)^2 \exp(-\delta L)} \right] \quad (\text{III.5.5})$$

Un autre cas d'intérêt concerne un PBR cylindrique radialement illuminé avec réflexion éventuelle à la paroi d'incidence. L'expression correspondante de l'irradiance a déjà été donnée (éq. III.2.54) et son intégration spatiale conduit directement à :

$$\frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A}_0 \rangle} = \frac{2\alpha I_1(\delta R)}{(1-\rho)I_0(\delta R) + \alpha(1+\rho)I_1(\delta R)} \quad (\text{III.5.6})$$

dont il est facile de déduire l'expression si l'on néglige la réflexion ($\rho = 0$).

De la même façon, on peut traiter facilement le cas d'une source sphérique de rayon R émettant un rayonnement qui s'atténue sur un rayon R_M . L'intégration spatiale du profil d'irradiance donné par l'éq. (III.2.60) est :

$$\frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A}_0 \rangle} = 2\alpha \frac{(1+\delta R) - (1+\delta R_M) \exp[-\delta(R_M - R)]}{\delta R + \alpha(1+\delta R)} \quad (\text{III.5.7})$$

Il n'est pas nécessaire de multiplier les exemples de cas pratiques pour comprendre à nouveau tout l'intérêt pratique d'avoir un traitement analytique dans le cadre de l'approximation à deux flux. Celui-ci est en particulier illustré si l'on remarque qu'en négligeant la réflexion aux parois, toutes les relations obtenues, quelle que soit la géométrie considérée, conduisent à la même expression pour le cas où le PBR fonctionne en limitation physique. On trouve en effet dans tous les cas (Cornet *et al.*, 1992 et 1995) à l'aide de (III.5.2) :

$$\lim_{\delta \rightarrow \infty} \left[\frac{\langle \mathcal{A} \rangle}{\langle \mathcal{A}_0 \rangle} \right] = \frac{2\alpha}{1+\alpha} = 1 - R \quad (\text{III.5.8})$$

Le terme de droite, toujours inférieur à un (sauf pour un milieu absorbant) représente la part de l'énergie rayonnante qui est réfléchiée sur les surfaces d'incidence en raison des propriétés diffusantes du milieu, et qui ne peut donc pas être utilisée au sein du PBR. Cette expression, sur laquelle nous reviendrons au chapitre suivant, s'avère très pratique dans la mesure où, connaissant l'expression de la VVMAER maximale $\langle \mathcal{A}_0 \rangle$ pour une géométrie et une conception donnée de PBR (généralement très facile à obtenir), ainsi que les propriétés radiatives du micro-organisme considéré pour le calcul de α , elle conduit immédiatement à une estimation des performances potentielles du réacteur en terme de productivité. Elle représente également un des rares moyens directs d'obtenir la VVMAER sans passer par une intégration.

5.2.2- Méthode Différentielle aux Ordonnées Discrètes

Quel que soit l'ordre choisi pour cette approche numérique rigoureuse, il est possible de calculer sans difficulté la VVMAER à partir des intensités spécifiques moyennées en fréquence et données par la résolution du système de $2M$ équations différentielles générées par la méthode d-S_N (voir paragraphe 2.3). En effet, l'utilisation par exemple de Matlab® et de la routine *bvp4c* permet de calculer en des temps très raisonnables un nombre de points de profil NP suffisamment élevé pour estimer directement l'intégrale spatiale. Celle-ci sera obtenue à l'aide de l'éq (III.2.67), par exemple pour un réacteur rectangulaire par :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{a}{L} \int_0^L G(z) dz \cong \frac{a \Delta z}{L} \sum_{i=1}^{NP} G_i = \frac{2\pi a \Delta z}{L} \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{2M} w_j I_{ji} \quad (\text{III.5.9})$$

et pour un réacteur cylindrique radialement illuminé de la même façon :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{a}{\pi R^2} \int_0^R 2\pi r G(r) dr \cong \frac{4\pi a \Delta r}{R^2} \sum_{i=1}^{NP} \sum_{j=1}^{2M} w_j r_i I_{ji} \quad (\text{III.5.10})$$

Les résultats obtenus par ces relations sont à comparer à ceux donnés par l'approche analytique précédente. Si celle-ci a été menée avec des propriétés radiatives exactes, il ne faut pas attendre d'écarts importants sur la VVMAER entre les méthodes monodimensionnelles présentées, dans la mesure où les différences de profil d'irradiance sont largement atténuées dans le calcul de la moyenne spatiale. En tout état de cause, comme nous le verrons plus loin, ces écarts sont largement plus faibles que ceux que l'on obtient en choisissant de travailler avec des propriétés et irradiances moyennes plutôt qu'intégrées en fréquence (voir figure III.20 par exemple).

5.3- Calcul de la Vitesse Volumétrique Moyenne d'Absorption du Rayonnement pour les Applications Tridimensionnelles

L'algorithme de maillage choisi pour travailler en trois dimensions, et laissant la possibilité de pouvoir utiliser à terme les propriétés radiatives exactes du milieu, a été présenté au paragraphe 2.4.2 où les relations qui conduisent au calcul des intensités spécifiques pour 144 directions angulaires à chaque point de maillage obtenu par interpolation et convergence progressive ont été développées. De la même façon que pour la méthode aux ordonnées discrètes, une intégration numérique peut donc être réalisée à partir des intensités moyennées en fréquence en ne tenant compte que des points intérieurs au domaine. Pour tous les réacteurs que nous avons maillés (deux rectangulaires de 1 et 4 L et un cylindrique de 5 L), la hauteur était représentée par $N_z = 6$ couches horizontales. En remarquant qu'alors, on a deux couches frontières, on obtiendra la VVLAER au sommet k par la relation (Cornet *et al.*, 1994) :

$$\mathcal{A}_{[2-5],k} = a \left(\frac{\pi}{N} \right)^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sin \frac{i\pi}{N} \sum_{j=1}^{2N} I_{ijk} \quad (\text{III.5.11})$$

dans laquelle les I_{ijk} sont calculés à l'aide de l'expression (III.2.85). Rappelons qu'en raison des interpolations et de la valeur de N , les séries précédentes mettent en jeu 1200 variables pour chaque sommet du maillage. En calculant les surfaces moyennes autour d'un point S_k (ce qui n'est pas complètement trivial), il ne reste plus, pour obtenir la VVMAER, qu'à sommer sur tous les vertex du domaine :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{k \text{ intérieur}} \mathcal{A}_{[2-5],k} S_k \Delta z_{[2-5]} \quad (\text{III.5.12})$$

Il est évident que cette approche rigoureuse nécessitant des moyens calculs importants, si elle est utilisée avec des propriétés radiatives exactes, permet d'accéder de façon très précise à la VVMAER par rapport à l'approche monodimensionnelle, surtout si les effets de bords deviennent importants lorsque l'épaisseur du milieu augmente. La figure III.20 permet de se rendre compte des écarts relatifs mis en jeu entre l'approche mono et tridimensionnelle pour la cyanobactérie *Arthrospira platensis*. On a en effet procédé à des mesures expérimentales de la VVMAER sur un réacteur rectangulaire de 4 litres, illuminé d'un côté (épaisseur interne de 7 cm), et permettant d'utiliser le bilan général sur la phase photonique (III.5.1), assorti d'une détermination préalable de la densité de flux incidente par actinométrie. Les résultats expérimentaux ainsi obtenus pour des concentrations en biomasse croissantes sont comparés d'une part aux valeurs données par la méthode à deux flux (avec approche moyenne et spectrale), et d'autre part à celles issues d'un maillage tridimensionnel (spectral) avec fonction de phase isotrope (dans ce dernier cas, les effets de l'approximation sur le champ de radiation sont minorés par la moyenne spatiale, mais on peut néanmoins s'attendre à une légère sous-estimation de la VVMAER). On constate que l'erreur la plus importante est bien liée à l'utilisation de propriétés radiatives moyennes (sur la méthode à deux flux) qui surestime nettement la vitesse moyenne d'absorption (voir appendice III.2 pour ces propriétés), et que si l'on travaille avec des propriétés spectrales intégrées, les approches mono et tridimensionnelles entrent quasiment dans le domaine d'incertitude, d'autant plus que l'utilisation d'une fonction de phase exacte devrait contribuer à remonter légèrement la courbe obtenue par maillage.

L'écart non négligeable observé sur la VVMAER entre les approches moyenne et intégrée en fréquence, et que nous annonçons au paragraphe 4.2.2, est bien confirmé en coordonnées cylindriques par les simulations réalisées sur la figure III.21. On y compare en effet, pour deux densités de flux incidentes, les résultats obtenus par maillage pour le calcul de la VVMAER sur notre PBR de recherche, et il apparaît clairement que l'approche simplifiée, utilisant des propriétés moyennes (appendice III.2) surestime jusqu'à 20% le résultat réel. Cette approximation permet néanmoins un gain considérable de temps calcul, à la fois sur les propriétés radiatives spectrales et sur le maillage spectral qui est difficilement envisageable sans avoir recours à un supercalculateur vectoriel.

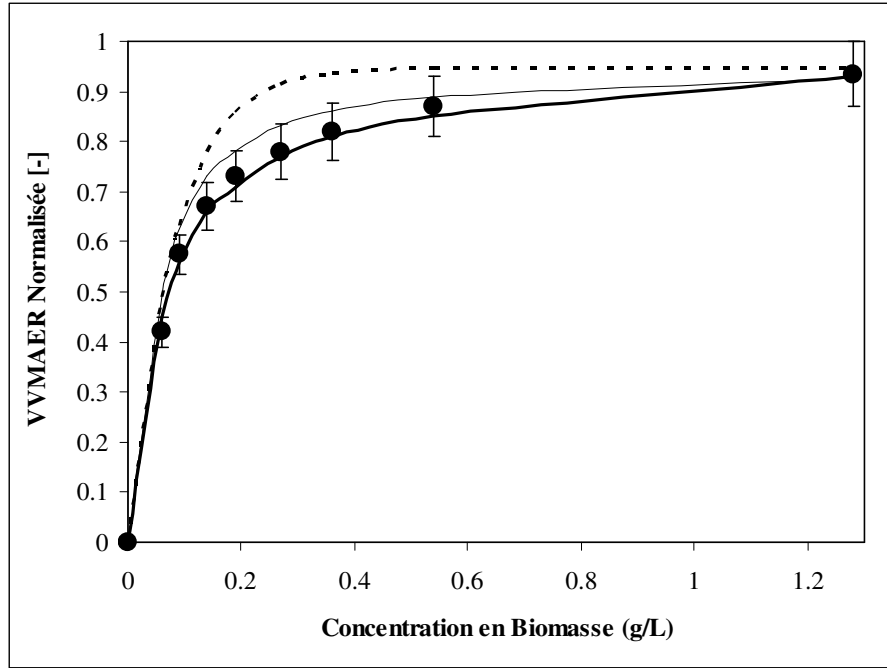


Figure III.20 : Détermination expérimentale de la VVMAER normalisée $\langle \mathcal{A} \rangle / \langle \mathcal{A}_0 \rangle$ et tracés comparatifs obtenus par différentes approches modèle pour un PBR rectangulaire ($L = 0,07$ m ; $V = 4$ L) illuminé d'un coté (incidence quasi collimatée) en fonction de la concentration en biomasse (*Arthrospira platensis*). Le trait continu épais représente les valeurs calculées par maillage tridimensionnel avec moyenne spectrale sur 128 longueurs d'ondes ; le trait pointillé est obtenu par approche à deux flux avec propriétés radiatives moyennes (\mathcal{A} – appendice III.2), alors que le trait continu fin résulte de la même méthode, mais avec des propriétés spectrales moyennées sur 300 longueurs d'onde (\mathcal{A}_T).

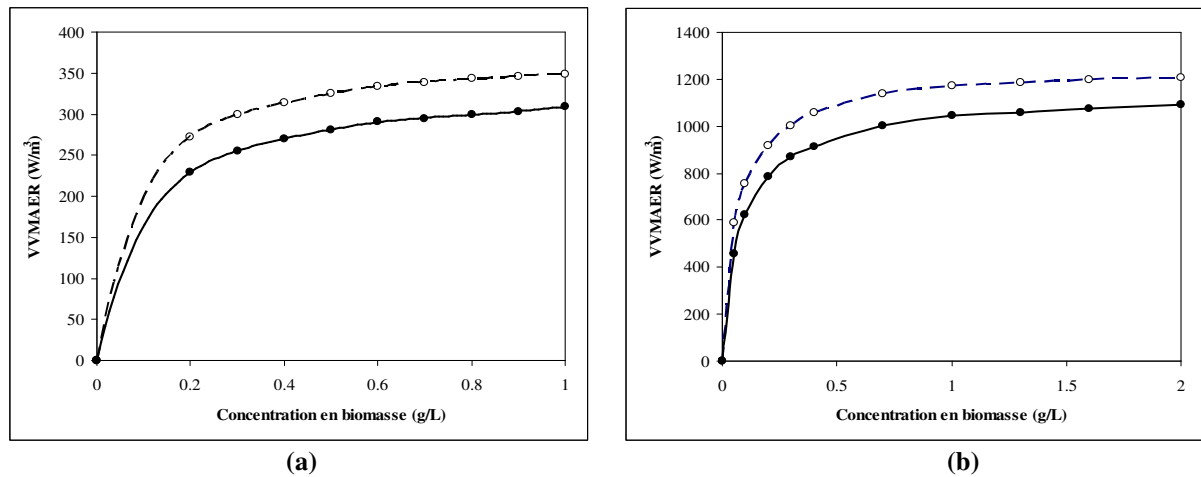


Figure III.21 : Comparaison entre la VVMAER calculée par maillage tridimensionnel dans un PBR cylindrique ($R = 0,08$ m ; $V = 5$ L) illuminé sur une moitié (avec incidence quasi collimatée non radiale) obtenue rigoureusement à partir d'une moyenne sur 128 longueurs d'ondes (\mathcal{A}_T , ronds noirs et trait continu), ou directement à partir de propriétés moyennes (\mathcal{A} , ronds blancs et trait pointillé) en fonction de la concentration en biomasse (*Arthrospira platensis*). Dans le premier cas (a), la densité de flux incidente est environ égale à 50 W/m² et dans le deuxième cas (b), elle vaut environ 150 W/m².

5.4- Bilans Spatiaux d'Énergie et d'Entropie

Les méthodes précédentes d'estimation de la VVMAER sur un PBR de géométrie donnée sont donc, comme nous l'avons annoncé, à la base du calcul des bilans d'énergie et d'entropie sur la phase matérielle du réacteur, dans la mesure où ils mettent en jeu tous les deux le terme d'énergie rayonnante échangée entre phases (couplage faible). Il est donc maintenant aisé, en se basant sur les bilans locaux développés au chapitre premier de remonter à l'échelle spatiale du réacteur par intégration. En réalité, nous allons constater que l'accès à ces deux bilans spatiaux, clés de l'analyse énergétique des PBR, se fait à des niveaux de complexité différents. Dans la partie qui suit, l'usage veut que les densités de flux de matière, les vitesses de réaction, les enthalpies partielles soient des grandeurs molaires. Dans cette partie et pour alléger les notations, nous omettrons le prime convenu au chapitre premier chaque fois que cela ne prête pas à confusion.

5.4.1- Bilan Spatial d'Énergie de la Phase Matérielle

Le bilan local d'énergie interne de la phase matérielle pour les applications de procédé mettant en œuvre des phénomènes de transfert de rayonnement a été établi au chapitre premier (équ. I.4.75) et conduit, avec les notations de ce chapitre et en exprimant le tenseur de pression totale à :

$$\frac{\partial \hat{U}}{\partial t} = -\text{div} \left[\hat{U} \vec{v} + \vec{J}_Q + \sum_k H_k \vec{J}_k \right] - P \text{div} \vec{v} - \tau_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k + \mathcal{A} - \mathcal{E} \quad (\text{III.5.13})$$

Le terme de pression peut alors être développé pour donner :

$$\frac{\partial \hat{U}}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_Q - \text{div} \left[\hat{U} \vec{v} + P \vec{v} + \sum_k H_k \vec{J}_k \right] - \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} P - \tau_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{F}_k + \mathcal{A} - \mathcal{E}$$

et en remarquant que :

$$\text{div} \left[\hat{U} \vec{v} + P \vec{v} + \sum_k H_k \vec{J}_k \right] = \text{div} \left[\hat{H} \vec{v} + \sum_k H_k \vec{J}_k \right] = \text{div} \left[\sum_k C'_k H_k \vec{v} + \sum_k H_k \vec{J}_k \right] = \text{div} \sum_k H_k \vec{N}_k$$

où N_k est une densité de flux totale (par rapport à un repère fixe) et H_k une enthalpie molaire partielle, on obtient bien une forme équivalente du bilan local d'énergie interne déjà publié (Cornet *et al.*, 1994), si l'on néglige l'émission et les forces à distance :

$$\boxed{\frac{\partial \hat{U}}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_Q - \text{div} \sum_k H_k \vec{N}_k - \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}} P - \tau_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \mathcal{A}} \quad (\text{III.5.14})$$

L'intégration spatiale de ce bilan en négligeant la dissipation visqueuse ne pose *a priori* pas de problème particulier excepté le terme d'énergie interne par compression réversible qui ne peut pas être traité indépendamment d'une hypothèse thermodynamique sur le système et qui rend toujours la partition du bilan d'énergie totale en énergie mécanique et interne délicate et non unique (Bird, 1957 ; Bird *et al.*, 2002). Pour nos applications, nous ferons par la suite l'hypothèse d'un système isochore, ce qui permet, en utilisant le théorème d'Ostrogradski, d'obtenir le bilan spatial d'énergie interne exploitable pour un PBR en densité volumique de puissance (Cornet *et al.*, 1994) :

$$\boxed{\frac{d\hat{U}}{dt} = \Delta \left[\sum_k \hat{m}_k H_k \right] + \sum \hat{Q} + \sum \hat{W}_m + \langle \mathcal{A} \rangle} \quad (\text{III.5.15})$$

Les termes \hat{Q} et \hat{W}_m représentent les puissances volumiques dans le réacteur associées à la chaleur échangée avec le milieu environnant et au travail mécanique fourni au système, tels que définies par Glansdorff et Prigogine (1971). En régime permanent, on obtient alors le bilan enthalpique directement sous la forme :

$$\Delta \left[\sum_k \hat{m}_k H_k \right] = -\sum \hat{Q} - \sum \hat{W}_m - \langle \mathcal{A} \rangle \quad (\text{III.5.16})$$

Ce bilan est valide pour des applications en continu, mais peut être étendu aux applications en discontinu si l'on peut raisonnablement faire l'hypothèse d'un régime quasi stationnaire, c'est-à-dire négliger l'accumulation d'énergie interne pour estimer la chaleur échangée. On notera enfin que la VVMAER se retrouve bien comme une contribution majeure du bilan enthalpique et de ce point de vue, il est important de préciser le domaine de longueur d'onde sur lequel ce terme est défini si l'on souhaite utiliser par exemple ce bilan pour calculer des quantités de chaleur rayonnante à évacuer. A l'opposé, si la VVMAER est calculée dans le PAR comme nous l'avons discuté plus haut, elle représente une contribution au calcul des enthalpies de la réaction biochimique endergonique mise en œuvre dans le PBR.

5.4.2- Bilan Spatial d'Entropie de la Phase Matérielle et Fonction de Dissipation

De la même façon que pour le bilan d'énergie, le bilan local d'entropie applicable à un PBR et donné au chapitre premier (éq. I.4.79) peut être intégré à l'échelle spatiale. En négligeant les termes de conduction aux entrées/sorties du système, on obtient sans difficulté (Cornet *et al.*, 1994) :

$$\frac{d\hat{S}}{dt} = \Delta \left[\sum_k \hat{m}_k S_k \right] + \frac{\sum \hat{Q}}{T} + \langle \sigma \rangle \quad (\text{III.5.17})$$

où $\langle \sigma \rangle$ est la fonction de dissipation, soit le terme de source du bilan. Sous cette forme, le bilan d'entropie doit permettre de séparer les termes correspondant aux échanges d'entropie entre le PBR et son environnement d'une part, et à la vitesse de diminution de l'enthalpie libre due à la conversion de l'énergie et aux processus biochimiques irréversibles d'autre part. Pour ce faire, il est nécessaire de relier ce bilan au bilan spatial d'énergie interne, ce qui nécessite une relation thermodynamique supplémentaire comme par exemple la relation de Gibbs (voir chapitre 1, éq. I.4.81) qui peut être écrite sous forme exploitable pour une hypothèse de système isochore :

$$\frac{d\hat{U}}{dt} = T \frac{d\hat{S}}{dt} + \sum_k \tilde{\mu}_k \frac{dC'_k}{dt} \quad (\text{III.5.18})$$

En remplaçant le terme d'énergie interne par sa valeur (éq. III.5.15), et avec l'aide du bilan matière (voir éq. I.4.57, chap. 1) spatial, on obtient (en faisant apparaître les entropies molaires partielles tenant compte des entropies de mélange dans les courants d'entrées/sorties du réacteur) :

$$T \frac{d\hat{S}}{dt} = \sum \hat{Q} + \sum \hat{W}_m + T \Delta \left[\sum_k \hat{m}_k S_k \right] + \langle \mathcal{A} \rangle - \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^r v_{kj} \langle r_j \rangle \tilde{\mu}_k \quad (\text{III.5.19})$$

dans lequel les S_k représentent la différence entre l'enthalpie de k et le potentiel chimique de k , c'est-à-dire l'entropie molaire partielle de k dans les courants d'entrées/sorties du réacteur. A l'équilibre thermodynamique (pas de réaction, pas de travail et pas de consommation d'énergie radiante), la vitesse de production d'entropie devant être nulle, on peut partitionner le bilan d'entropie par identification avec l'éq (III.5.17) pour faire apparaître la fonction de dissipation spatiale (Glansdorff et Prigogine, 1971 ; Roels, 1983) :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{T} \left[\sum \hat{W}_m + \langle \mathcal{A} \rangle - \sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^r v_{kj} \langle r_j \rangle \tilde{\mu}_k \right] \quad (\text{III.5.20})$$

Dans cette expression, le premier terme représente la dissipation d'énergie mécanique associée à des surfaces en mouvement au sein du système ou à la propre mobilité des micro-organismes. De façon à ne retenir que la vitesse de production d'entropie associée avec les transformations biochimiques et la conversion d'énergie rayonnante, on ne doit pas tenir compte du travail fourni au système. Si de plus on néglige la part du travail

mécanique des cellules elles-mêmes dans le processus total de dissipation, on obtient la fonction de dissipation restreinte aux réactions biochimiques et à la conversion du rayonnement, correspondant à la vitesse de diminution de l'enthalpie libre due aux processus irréversibles autres que l'agitation. Son expression définitive est finalement obtenue en introduisant la définition de l'affinité chimique de la réaction j (voir chap. 1) :

$$A_j = -\sum_k v_{kj} \tilde{\mu}_k \quad (\text{I.3.71})$$

ce qui donne (Cornet *et al.*, 1994) :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{T} \left[\langle \mathcal{A} \rangle + \sum_{j=1}^r \langle r_j \rangle A_j \right] \quad (\text{III.5.21})$$

Cette relation d'importance pour la suite de l'étude amène plusieurs commentaires. Tout d'abord, il est facile de vérifier qu'elle est en accord avec l'expression locale qui en a été donnée au chapitre premier (éq. I.4.86), en négligeant la dissipation visqueuse et les forces à distance, ainsi que les termes de conduction aux entrées/sorties du système lors de l'intégration spatiale. On remarque ensuite que l'utilisation du bilan d'entropie et de la fonction de dissipation apparaît beaucoup moins triviale que celle du bilan enthalpique. En effet il est tout d'abord nécessaire de calculer des affinités et/ou des potentiels chimiques pour les corps impliqués dans les réactions biochimiques considérées, ce qui impose d'avoir des modèles thermodynamiques de solutions impliquées dans les photobioréacteurs. Plus encore, l'utilisation de la thermodynamique des processus irréversibles pour formuler le couplage entre transfert de rayonnement et vitesses de réaction qui sera envisagée au chapitre suivant suppose d'accéder à ces mêmes grandeurs dans les conditions intracellulaires, au voisinage de structures membranaires où la non idéalité est très forte. Il est extrêmement dommage qu'aujourd'hui, ces nécessaires travaux de thermodynamique appliquée aux milieux biologiques dont l'intérêt n'est plus à démontrer depuis longtemps (Roels, 1983) ne concernent que très peu notre communauté qui en sous estime largement la portée. Enfin, force est de constater qu'il n'est pas possible d'accéder au calcul prédictif de la fonction de dissipation sans connaître au préalable les vitesses volumétriques spatiales de réaction $\langle r_j \rangle$, ce qui fera l'objet d'une part importante du dernier chapitre de cette étude dans laquelle l'expression de la fonction de dissipation établie ici nous sera utile pour la formulation du couplage cinétique.

Quoiqu'il en soit, nous verrons que cette formulation requiert *a priori* la connaissance de la VVLAER qui apparaît donc nécessaire aussi bien pour les aspects cinétiques qu'énergétiques, ce qui justifie, s'il en était besoin, le soin que nous avons pris à discuter son estimation dans ce chapitre.

Notations

	[0] sans dimension	[-] pas d'unité	[+] dimension variable
a	Coefficient linéique d'absorption	$[\text{m}^{-1}]$	
a_s	Surface spécifique illuminée	$[\text{m}^{-1}]$	
\mathcal{A}	Vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante	$[\text{W.m}^{-3}]$	
A_j	Affinité chimique de la réaction j	$[\text{J.mol}^{-1}]$	
\mathbf{A}	Matrice jacobienne du système d'équations discrétisant l'ETR pour la méthode d-S _N	[0]	
b	Fraction rétro diffusée pour le rayonnement	[0]	
\mathbf{b}	Vecteur des valeurs discrètes du terme d'émission thermique pour la résolution de l'ETR	$[\text{W.m}^{-2}]$	
c	Vitesse de la lumière dans un milieu matériel quelconque	$[\text{m.s}^{-1}]$	
C_i	Concentration massique du constituant i	$[\text{kg.m}^{-3} = \text{g.L}^{-1}]$	
C'_i	Concentration molaire du constituant i	$[\text{mol.m}^{-3}]$	
d	Diamètre	$[\text{m}]$	
d_c	Diamètre de capteur	$[\text{m}]$	
\mathbf{D}	Delta de Kronecker = δ_{ij}	[0]	
\vec{e}	Vecteur de base	[0]	
Ea	Coefficient massique d'absorption du rayonnement	$[\text{m}^2.\text{kg}^{-1}]$	
Ea'	Coefficient molaire d'absorption du rayonnement	$[\text{m}^2.\text{mol}^{-1}]$	
Es	Coefficient massique de diffusion du rayonnement	$[\text{m}^2.\text{kg}^{-1}]$	
\mathcal{E}	Vitesse volumétrique locale d'émission de l'énergie radiante	$[\text{W.m}^{-3}]$	
f	Fraction ante diffusée pour le rayonnement	[0]	
f_λ	Fraction de densité photonique du rayonnement dans l'intervalle spectral λ	$[\text{nm}^{-1}]$	
\vec{F}_k	Force molaire à distance sur le constituant k	$[\text{N.mol}^{-1}]$	
g	Paramètre d'asymétrie de la fonction de phase	[0]	
g_λ	Fraction de densité énergétique du rayonnement dans l'intervalle spectral λ	$[\text{nm}^{-1}]$	
G	Irradiance (sphérique ou scalaire) ou Intensité incidente	$[\text{W.m}^{-2}]$	
H	Densité volumique d'enthalpie	$[\text{J.m}^{-3}]$	
\hat{H}	Densité volumique d'enthalpie	$[\text{J.m}^{-3}]$	
H_k	Enthalpie molaire partielle du constituant k	$[\text{J.mol}^{-1}]$	
I	Intensité spécifique d'énergie radiante	$[\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}]$	
\mathbf{i}	Vecteur des valeurs discrètes de l'intensité spécifique pour la méthode d-S _N	$[\text{W.m}^{-2}]$	
\vec{J}_k	Densité de flux de matière du constituant k	$[\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$	
\vec{J}_Q	Densité de flux de chaleur par conduction (Fourrier)	$[\text{W.m}^{-2}]$	
L	Longueur totale	$[\text{m}]$	
m_r	Indice de réfraction complexe relatif	[0]	
\hat{m}_k	Vitesse volumétrique de transport du constituant k	$[\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}]$	
M	Excitance	$[\text{W.m}^{-2}]$	
\mathbf{M}	Matrice diagonale des directions angulaires pour la méthode d-S _N	[0]	
n	Degré de collimation du rayonnement	[0]	
n_r	Partie réelle de l'indice de réfraction complexe relatif	[0]	
N_k	Densité de flux molaire du constituant k dans un repère fixe	$[\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}]$	
N_p	Densité volumique de particules	$[\text{m}^{-3}]$	
\mathbf{o}	Vecteur unitaire de dimension N pour la méthode d-S _N	[0]	
$p(\Omega, \Omega') = p(\cos \Theta) = p(\theta, \phi, \theta', \phi')$	Fonction de phase ou Diagramme de diffusion	[0]	
P	Pression	$[\text{Pa}]$	
$\mathbf{P} = P_{ij}$	Matrice de la fonction de phase discrète pour la méthode d-S _N	[0]	
\vec{q}, q	Densité de flux d'énergie rayonnante	$[\text{W.m}^{-2}]$	

\hat{Q}	Densité volumique de puissance calorique [W.m ⁻³]
r, R	Rayon [m]
\vec{r}	Vecteur position [m]
r_c	Rayon de capteur [m]
r_j	Vitesse volumétrique molaire de la réaction chimique j [mol.m ⁻³ .s ⁻¹]
R, R_λ	Réflexion [0]
\Re	Coefficient de correction des photons absorbés [0]
s	Direction d'observation [m]
s_6	Fraction de diffusion latérale du rayonnement pour la méthode à six flux [0]
$S, \vec{S} = \vec{n}S$	Surface [m ²]
\vec{S}	Vecteur de Poynting [W.m ⁻²]
\hat{S}	Densité volumique d'entropie [J.m ⁻³ .K ⁻¹]
S_k	Entropie molaire partielle du constituant k [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
t	Temps [s]
T	Température [K]
T, T_λ	Transmission [0]
u	Direction privilégiée [m]
U	Dimension caractéristique [m]
\hat{U}	Densité volumique d'énergie interne [J.m ⁻³]
\vec{v}, v	Vitesse [m.s ⁻¹]
V	Volume [m ³]
w_i, w_{ij}	« Poids » pour une quadrature donnée [0]
\hat{W}_m	Densité volumique de puissance mécanique [W.m ⁻³]
W	Matrice diagonale des poids de la quadrature pour la méthode d-S _N [0]
x	Longueur [m]
x	Paramètre de taille [0]
x_i	Coordonnées cartésiennes [m]
z	Longueur [m]

Lettres Grecques

α	Module de diffusion linéaire [0]
β	Angle polaire pour les méthodes monodimensionnelles [rad]
γ	Coefficient d'extinction [m ⁻¹]
δ	Coefficient d'extinction pour les méthodes à N flux [m ⁻¹]
$\delta(\cdot)$	Fonction de Dirac [-]
δ_{ij}	Delta de Kronecker [0]
ε	Coefficient d'extinction [m ⁻¹]
ζ	Angle polaire [rad]
η	Angle azimutal [rad]
θ	Angle polaire [rad]
θ_r	Angle polaire [rad]
Θ	Angle polaire entre directions incidente et diffusée [rad]
κ_r	Partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe relatif [0]
λ	Longueur d'onde [m]
μ, μ_i	Cosinus directeur par rapport à la direction privilégiée par la géométrie, Directions de la quadrature [0]
$\tilde{\mu}_k$	Potentiel chimique molaire du constituant k [J.mol ⁻¹]
ν_{kj}	Coefficient stoechiométrique du constituant k dans la réaction j [0]
ξ	Angle azimutal pour les méthodes monodimensionnelles [rad]
Ξ	Rendement quantique de la réaction actinométrique de reinecke [mol A.mol photon ⁻¹]
ϖ	Albédo de diffusion simple [0]
ρ	Coefficient de réflexion spéculaire ou diffuse [0]
σ	Coefficient de diffusion linéique [m ⁻¹]
$\langle \sigma \rangle$	Fonction de dissipation spatiale [W.m ⁻³ .K ⁻¹]

τ	Épaisseur optique [0]
τ_{ij}	Contrainte de cisaillement [Pa]
ϕ	Angle azimutal relatif [rad]
ϕ_r	Angle azimutal [rad]
ϕ_Ω	Angle azimutal [rad]
φ	Angle [rad]
Φ	Angle azimutal entre directions incidente et diffusée [rad]
χ	Angle [rad]
ψ	Débit de fluence photonique ou énergétique [$\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
Ψ	Fonction scalaire quelconque [+]
Ω	Angle solide [sr]
$\vec{\Omega}$	Vecteur unitaire [0]

Indices

app	Apparent [-]
c	Relatif à un rayonnement collimaté [-]
d	Relatif à un rayonnement diffus [-]
e	Grandeur énergétique [-]
l	Relatif à un angle limite [-]
m	Minimum [-]
M	Maximum [-]
R	Relatif au rayon R [-]
X	Biomasse [-]
0	Relatif à une grandeur incidente aux frontières [-]
2	Méthode à deux flux [-]
6	Méthode à six flux [-]
λ	Relatif à la longueur d'onde λ ; grandeur spectrale ou spectrique [confère l'unité $\text{USI} \cdot \text{m}^{-1}$ dans ce dernier cas]
Σ	Relatif à une intégration spectrique [-]
\cap	Grandeur hémisphérique [-]

Exposants

d	Réflexion diffuse [-]
s	Réflexion spéculaire [-]
0	Relatif à une grandeur incidente aux frontières [-]
$'$	Relatif à une direction diffusée [-]
$'$	Relatif à une grandeur molaire [-]
ε	Relatif à l'émission radiante [-]
$+$	Dans le sens de l'axe [-]
$-$	Dans le sens opposé à l'axe [-]

Autres

\bar{x}	Grandeur moyenne [0]
\hat{x}	Grandeur hémisphérique [-]
$\langle \rangle = \frac{1}{V} \iiint_V dV$	Moyenne spatiale [0]
$\Delta [\]$	$[\Sigma \text{ des termes d'entrée} - \Sigma \text{ des termes de sortie}]$ relativement aux frontières physiques du système [-]

Abréviations

CL	Conditions aux limites
DOM	Discrete ordinate method
DDOM	Differential discrete ordinate method
d-S _N	Méthode différentielle aux ordonnées discrètes
PAR	Photosynthetically active radiation
PBR	Photobioréacteur
PF	Fonction de phase
P _N	Méthode des harmoniques sphériques ou des moments
S _N	Méthode aux ordonnées discrètes
VVLAER	Vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante
VVMAER	Vitesse volumétrique moyenne d'absorption de l'énergie radiante (spatiale)

Références Bibliographiques

- Aiba S. 1982. Growth Kinetics of Photosynthetic Microorganisms. *Adv. Biochem. Eng.* **23**: 85-156.
- Balgi G., Reynolds J., Mayer R. H., Cooley R. E., Sevick-Muraca E. M. 1999. Measurements of multiply scattered light for on-line monitoring of changes in size distribution of cell debris suspension. *Biotechnol. Prog.* **15**: 1106-1114.
- Bejan A. 2000. Shape and structure, from engineering to nature. Cambridge University Press.
- Benenson W., Harris J. W., Stöcker H., Lutz H. 2002. *Handbook of Physics*. Springer-Verlag, New York.
- Bird R. B. 1957. The equations of change and the macroscopic mass, momentum, and energy balances. *Chem. Eng. Science.* **6**: 123-131.
- Bird R. B. 1993. The basic concepts in transport phenomena. *Chem. Eng. Educ.*, **Spring**: 102-109.
- Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. 2002. *Transport Phenomena*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 2nd ed.
- Bonnet M. (Coord.). 1999. *Problèmes inverses : de l'expérimentation à la modélisation*. OFTA, série ARAGO (n°22). Tec et Doc Lavoisier.
- Boumahrat M., Gourdin A. 1983. *Méthodes numériques appliquées*. Lavoisier Tec et Doc, Paris.
- Case K. M., Zelazny R., Kanal M. 1970. Spherically symmetric boundary-value problems in one-speed transport theory. *J. Math. Phys.* **11**: 223-239.
- Brewster M. Q., Tien C. L. 1982a. Examination of the two-flux model for radiative transfer in particular systems. *Int. J. Heat Mass Transfer.* **25**: 1905-1907.
- Brewster M. Q., Tien C. L. 1982b. Radiative transfer in packed fluidized beds: dependent versus independent scattering. *J. Heat Transfer.* **104**: 573-579.
- Cassano A. E., Martin C. A., Brandi R. J., Alfano O. M. 1995. Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**: 2155-2201.
- Chandrasekhar S. 1960. *Radiative Transfer*. Dover publications Inc., New York.
- Chu C. M., Churchill S. W. 1955. Numerical solution of problems in multiple scattering of electromagnetic radiation. *J. Phys. Chem.* **59**: 855-863.
- Cornet J-F. 2005. Theoretical foundations and covariant balances for chemical engineering applications with electromagnetic field. *Chem. Eng. Comm.*, **192**: 647-666.
- Cornet J.-F., Dussap C. G., Dubertret G. 1992. Structured Model for Simulation of Cultures of the Cyanobacterium *Spirulina platensis* in Photobioreactors. I: Coupling between Light Transfer and Growth Kinetics. *Biotechnol. Bioeng.* **40**: 817-825.
- Cornet J.-F., Dussap C.G., Gros J.-B. 1994. Conversion of Radiant Light Energy in Photobioreactors. *A.I.Ch.E. J.* **40**: 1055-1066.
- Cornet J.-F., Dussap C.G., Gros J.-B., Binois C., Lasseur C. 1995. A simplified monodimensional approach for modelling coupling between radiant light transfer and growth kinetics in photobioreactors. *Chem. Eng. Science.* **50**: 1489-1500.
- Cornet J.-F., Marty A., Gros J.-B. 1997. Revised technique for the determination of mean incident light fluxes on photobioreactors. *Biotechnol. Prog.* **13**: 408-415.
- Cornet J.-F., Dussap C.G., Gros J.-B. 1998. Kinetics and energetics of photosynthetic microorganisms in photobioreactors: Application to *Spirulina* growth. *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.* **59**: 155-224.
- Cornet J.-F., Favier-Teodorescu L., Dussap C. G. 2003. Modelling stability of photoheterotrophic continuous cultures in photobioreactors. *Biotechnol. Prog.* **19**: 1216-1227.
- Crosbee A. L., Lee L. C. 1987. Relation between multidimensional radiative transfer in cylindrical and rectangular coordinates with anisotropic scattering. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **38**: 231-241.
- Csögör Z., Herrenbauer M., Schmidt K., Posten C. 2001. Light distribution in a novel photobioreactor – Modelling for optimization. *J. Appl. Phycol.* **13**: 325-333.
- Dali S. S., Rasmussen J. C., Huang Y., Roy R., Sevick-Muraca E. M. 2005. Particle sizing in dense suspension with multiwavelength photon migration measurements. *A.I.Ch.E. Journal.* **51**: 1116-1124.
- Davis P., Rabinowitz P. 1956. Abscissas and weights for Gaussian quadratures of high order. *J. Res. Nat. Bureau Stand.* **56**: 35-37.
- De Groot S. R., Mazur P. 1984. *Non-equilibrium Thermodynamics*. Dover publications Inc. New York, 2nd ed.
- Duderstadt J. J., Martin W. R. 1979. *Transport Theory*. Wiley, New York.
- Dupont B., Trotignon J. P. 1994. *Unités et Grandeurs; Symboles et Normalisation*. Nathan, Paris.
- El-Wakil S. A., Degheidy A. R., Machali H. M., El-Depsy A. 2001. Radiative transfer in a spherical medium. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **69**: 49-59.
- Erdmann R. C., Siewert C. E. 1968. Green's functions for the one-speed transport equation in spherical geometry. *J. Math. Phys.* **9**: 81-89.
- Fiveland W. A. 1984. Discrete-ordinates solutions of the radiative transport equation for rectangular enclosures. *J. Heat Transfer.* **106**: 699-706.
- Fiveland W. A. 1987. Discrete ordinate methods for radiative heat transfer in isotropically and anisotropically scattering media. *J. Heat Transfer.* **109**: 809-812.
- Fiveland W. A. 1988. Three-dimensional radiative heat-transfer solutions by the discrete-ordinates method. *J. Thermophysics.* **2**: 309-316.
- Glansdorff P., Prigogine I. 1971. *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. John Wiley Intersciences, London.
- Heaslet M. A., Warming R. F. 1966. Theoretical predictions of radiative transfer in a homogeneous cylindrical medium. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **6**: 751-774.
- Hottel H. C., Sarofim A. F. 1967. *Radiative Transfer*. Mc Graw-Hill Book Company.
- Houf W. G., Incropera F. P. 1980. An assessment of techniques for predicting radiation transfer in aqueous media. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **23**: 101-115.
- Hsu P.-F., Tan Z.-M., Wu S.-H., Wu C.-Y. 1999. Radiative heat transfer in finite cylindrical homogeneous and nonhomogeneous scattering media exposed to collimated radiation. *Num. Heat Transfer, Part A.* **35**: 655-679.
- Jamaluddin A.S., Smith P. J. 1988. Predicting radiative transfer in axisymmetric cylindrical enclosures using the discrete ordinates method. *Combust. Sci. and Tech.* **62**: 173-186.
- Jendoubi S., Lee H. S., Kim T.-K. 1993. Discrete ordinates solutions for radiatively participating media in a cylindrical enclosure. *J. Thermophys. Heat Transfer.* **7**: 213-219.
- Kesten A S. 1968. Radiant heat flux distribution in a cylindrically-symmetric nonisothermal gas with temperature-dependent absorption coefficient. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **8**: 419-434.

- Kim T.-K., Lee H. S. 1989. Radiative transfer in two-dimensional anisotropic scattering media with collimated incidence. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **42**: 225-238.
- Kim S. H., Huh K. Y. 2000. A new angular discretization scheme of the finite volume method for 3-D radiative heat transfer in absorbing, emitting and anisotropically scattering media. *Int. J. Heat Mass Transfer*. **43**: 1233-1242.
- Koenigsdorff R., Miller F., Ziegler R. 1991. Calculation of scattering fractions for use in radiative flux models. *Int. J. Heat Mass Transfer*. **34**: 2673-2676.
- Kumar S., Felske J. 1986. Radiative transport in a planar medium exposed to azimuthally unsymmetric incident radiation. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **35**: 187-212.
- Kumar S., Majumdar A., Tien C. L. 1990. The differential-discrete-ordinate method for solutions of the equation of radiative transfer. *J. Heat Transfer*. **112**: 424-429.
- Mahanta P., Mishra S. C. 2002. Collapsed dimension method applied to radiative transfer problems in complex enclosures with participating medium. *Num. Heat Transfer, Part B*. **42**: 367-388.
- Mattheij R. M. M., Staarink G. W. M. 1984a. An efficient algorithm for solving general linear two-point BVP. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* **5**: 745-763.
- Mattheij R. M. M., Staarink G. W. M. 1984b. An optimal shooting intervals. *Math. Comput.* **42**: 25-40.
- Mengüç M. P., Viskanta R. 1983. Comparison of radiative transfer approximations for a highly forward scattering planar medium. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **29**: 381-394.
- Michels H. H. 1963. Abscissas and weight coefficients for Lobatto quadrature. *Math. Comput.* **17**: 237-244.
- Mishchenko M. I., Travis L. D. 1998. Capabilities and limitations of a current Fortran implementation of the T-Matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **60**: 309-324.
- Ou N.-R., Wu C.-Y. 2002. Simultaneous estimation of extinction coefficient distribution, scattering albedo and phase function of a two-dimensional medium. *Inter. J. Heat and Mass Transfer*. **45**: 4663-4674.
- Özisik M. N. 1973. *Radiative Transfer and interactions with conduction and convection*. John Wiley and Sons, New York.
- Pessoa-Filho J., Thynell S. T. 1995. Approximate solution to the equation of radiative transfer in cylindrical participating media. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **53**: 533-547.
- Pironneau O. 1989. *Finite element methods for fluids*. John Wiley and Sons.
- Pottier L., Pruvost J., Deremetz J., Cornet J.-F., Legrand J., Dussap C. G. 2005. A fully predictive model for one-dimensional light attenuation by *Chlamydomonas reinhardtii* in a torus photobioreactor. *Biotechnol. Bioeng.* **91**: 569-582.
- Preisendorfer R. W. 1957. A Mathematical Foundation for Radiative Transfer Theory. *J. Math. Mech.* **6**: 685-730.
- Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P. 1992. *Numerical recipes in Fortran*. Cambridge University Press, 2nd ed.
- Raupp G. B., Nico J. A., Annangi S., Changrani R., Annapragada R. 1997. Two-flux radiation-field model for an annular packed-bed photocatalytic oxidation reactor. *A.I.Ch.E. Journal*. **43**: 792-801.
- Roels J. A. 1983. *Energetics and Kinetics in Biotechnology*. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.
- Romero R. L., Alfano O. M., Cassano A. E. 1997. Cylindrical photocatalytic reactors. Radiation absorption and scattering effects produced by suspended fine particles in an annular space. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**: 3094-3109.
- Siegel R., Howell J. R. 2002. *Thermal Radiation Heat Transfer*. Taylor and Francis, New York, 4th ed.
- Siewert C. E., 1978. *Astrophys. Space Sci.* **58**: 131.
- Siewert C. E., Thomas J. R., 1985. Radiative transfer calculations in spheres and cylinders. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **34**: 59-64.
- Schuster A. 1905. Radiation through a Foggy Atmosphere. *Astrophys. J.* **21**: 1-21.
- Shibata K. 1958. Spectrophotometry of intact biological materials. *J. Biochem.* **45**: 599-623.
- Spadoni G., Bandini E., Santarelli F. 1978. Scattering effects in photosensitized reactions. *Chem. Eng. Science*. **33**: 517-524.
- Thynell S. T. 1989. The integral form of the equation of transfer in finite, two-dimensional, cylindrical media. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **42**: 117-136.
- Thynell S. T., Özisik M. N. 1985. Radiation transfer in an isotropically scattering homogeneous solid sphere. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **33**: 319-330.
- Thynell S. T., Özisik M. N. 1987. Radiation transfer in absorbing, emitting, isotropically scattering, homogeneous cylindrical media. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **38**: 413-426.
- Tsai J. R., Özisik M. N., Santarelli F. 1989. Radiation in spherical symmetry with anisotropic scattering and variable properties. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **42**: 187-199.
- Van Noort M., Hubeny I., Lanz T. 2002. Multidimensional non-LTE radiative transfer. I: A universal two-dimensional short-characteristics scheme for Cartesian, spherical, and cylindrical coordinate systems. *Astrophys. Journal*. **568**: 1066-1094.
- Wegner E. E., Adamson A. W. 1966. Photochemistry of complex ions. III. Absolute quantum yields for the photolysis of some aqueous chromium (III) complexes. Chemical actinometry in the long wavelength visible region. *J. Am. Chem. Soc.* **88**: 394-404.
- Wilson S. J., Nanda T. R. 1990. Radiative transfer in absorbing, emitting and linearly anisotropically scattering inhomogeneous solid spheres. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. **44**: 345-350.
- Wing G. M. 1962. *An Introduction to Transport Theory*. John Wiley and Sons, New-York.

Appendice III.1

Les Définitions et Unités du Rayonnement pour les Nuls

(Chandrasekhar, 1960 ; Dupont et Trotignon, 1994 ; Benenson *et al.*, 2002 ; Siegel et Howell, 2002)

Toutes les grandeurs qui vont être définies peuvent l'être (suivant les domaines de la physique) soit en nombre de particules exprimé directement N [-] ou en mole de photons : 1 Einstein = E [mol] = 1 mole de photons (la grandeur est alors notée sans indice), soit tout simplement en énergie Q [J] du rayonnement (on utilise un indice « e » pour « énergétique »). Cela ne modifie en rien les définitions mais les unités doivent être modifiées en conséquence. **Dans cet appendice, on travaillera en énergie Q .** L'équivalent en photométrie des définitions que nous donnerons en radiométrie sera en général mentionné ; le terme anglais étant donné entre parenthèses.

Toutes les grandeurs qui vont être définies peuvent être spectrales (indice λ) ou intégrées sur le spectre ($\int_0^\infty d\lambda$, pas d'indice). Cela ne change rien à leur définition mais modifie leur unité. Par commodité nous omettrons l'indice λ en donnant les unités SI des grandeurs intégrées : pour retrouver l'unité des grandeurs spectrales, il suffit de multiplier par $[m^{-1}]$.

La plupart des grandeurs en rayonnement ont été historiquement définies pour des surfaces (rayonnement thermique), mais elles peuvent être aisément généralisées à un champ de radiation quelconque (transfert de rayonnement en milieu complexe) ; ce qui contribue à la confusion entre disciplines ! (on est alors amené à intégrer sur 4π stéradians au lieu de 2π)

1- Les Quatre Grandeurs de Base

1.1- L'Énergie Rayonnante (Radiant Energy)

C'est l'énergie émise, transportée ou reçue sous forme de rayonnement Q_e [J]
L'équivalent en photométrie est la quantité de lumière Q [lm.s].

1.2- Le Flux Énergétique ou Puissance Rayonnante (Radiant Flux)

C'est la puissance émise, transportée ou reçue sous forme de rayonnement :

$$\Phi_e = \frac{dQ_e}{dt} \quad [W]$$

L'équivalent en photométrie est le flux lumineux Φ [lm = cd.sr] (luminous flux en anglais).

1.3- L'Intensité Énergétique (Radiant Intensity)

Dans une direction donnée d'une source, c'est le quotient du flux énergétique quittant la source dans un élément d'angle solide, contenant la direction donnée, par cet élément d'angle solide :

$$d\Phi_e = I_e d\Omega \quad I_e = \frac{d\Phi_e}{d\Omega} \quad [W/sr]$$

En fait $d\Omega = R \sin \theta d\theta d\varphi \cong \int_0^{2\pi} \int_0^\theta \sin \theta d\theta d\varphi \cong 2\pi (1 - \cos \theta)$, soit si θ est petit $d\Omega \cong 2\pi \left[1 - \left(1 - \frac{\theta^2}{2} \right) \right] = \pi \theta^2$,

donc $I_e \cong \frac{\Phi_e}{\pi \theta^2}$. Pratiquement, l'intensité énergétique correspond à la puissance rayonnante mesurée Φ_e dans un angle solide lorsque $\Omega \rightarrow 0$.

L'équivalent en photométrie est l'intensité lumineuse I [cd] (luminous intensity en anglais).

1.4- La Luminance Énergétique ou Radiance (Radiance)

C'est l'unité de base la plus commode car en pratique il n'est pas possible de faire des mesures ponctuelles ; on préfère donc travailler sur une petite surface dS . L'angle solide définissant un faisceau de radiation, l'énergie rayonnante qui traverse un élément de surface dS est alors :

$$d^3Q_e = L_e dS \cos \theta d\Omega dt \text{ définissant ainsi la radiance } L_e$$

En un point d'une surface, et dans une direction donnée, la radiance est le quotient de l'intensité énergétique d'un élément de cette surface par l'aire de la projection orthogonale de cet élément, sur un plan perpendiculaire à la direction donnée :

$$L_e = \frac{dI_e}{dS \cos \theta} = \frac{d^2\phi_e}{dS \cos \theta d\Omega} \quad [\text{W} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$$

L'équivalent en photométrie est la luminance (idem en anglais) [$\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$].

Remarque 1 : En toute rigueur I_e et L_e dépendent de θ (l'angle avec la surface dS) via une fonction $g(\theta)$ appelée en transferts radiatifs « fonction de phase » ou « diagramme de diffusion » caractérisant le champ de radiation :

$$dI_e(\theta) = L_e dS g(\theta) = dL_e(\theta)$$

Une source est dite **Lambertienne** (respectivement champ de radiation isotrope) si $g(\theta) = \cos \theta$ (la vraie loi de Lambert : cas des corps noirs, gris, surface diffuse...). On a alors :

$$\frac{I_e(\theta)}{S_{\text{eff}}} = \frac{L_e S \cos \theta}{S \cos \theta} = L_e = \text{cte}(\theta)$$

Dans ce cas, $dS \cos \theta$ est bien la projection de la surface dS sur un plan perpendiculaire à la direction d'observation. Dire alors que dQ_e (ou dI_e) est proportionnelle à $\cos \theta dS$, c'est admettre que dQ_e (resp. dI_e) est proportionnelle à la surface apparente vue du point d'observation, donc que le champ de radiation est isotrope. Dans ce cas seulement, pour définir ou mesurer L_e , on peut prendre une surface dS d'orientation quelconque !

Remarque 2 : En raison du peu d'utilité de l'intensité énergétique comme unité, dans le domaine des transferts radiatifs au moins, la radiance ou luminance L_e est **abusivement** appelée **Intensité** ou **Intensité spécifique** et notée I ou i [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$]. Cette grandeur remplace alors la « véritable » intensité comme grandeur de base pour construire la théorie des transferts radiatifs. Même si cela peut prêter à confusion, nous utiliserons dans la suite le symbole I pour désigner la radiance L_e par commodité avec les ouvrages du domaine (en fait les 2 notations seront rappelées).

Remarque 3 : Dans un champ de radiation quelconque, pour mesurer L_e , il faut faire coïncider $d\vec{\Omega}$ et \vec{n} . Il est donc possible d'utiliser un capteur plan pour mesurer la radiance dans une direction donnée (la normale à la surface) à condition que la surface du capteur soit très petite par rapport à la dimension caractéristique du champ de radiation (sinon, on mesure plutôt une excitation, voir ci-après).

2- Les Deux Grandeurs Intégrales Surfiques (hémisphériques)

2.1- L'Excitance Énergétique (Specific Radiant Emittance)

En un point d'une surface, l'excitance est le quotient du flux énergétique quittant (respectivement entrant) un élément de cette surface par l'aire de cet élément :

$$M_e = \frac{d\phi_e}{dS} [\text{W.m}^{-2}] \quad \text{ou} \quad dM_e = \frac{dI_e d\Omega}{dS} = L_e(\theta) \cos \theta d\Omega$$

où dS est un élément de surface **fixe**.

L'équivalent en photométrie est l'excitance lumineuse M [lm.m^{-2}].

On voit bien ici que M_e est une grandeur hémisphérique (appelée en transferts radiatifs puissance émise hémisphérique e_b) qui doit être obtenue par intégration sur l'hémisphère $\Omega = 2\pi$ stéradians :

$$M_e = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L_e(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi$$

Pour un rayonnement lambertien (isotrope), L_e (ou I) ne dépendant pas de θ , on a :

$$M_e = L_e 2\pi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = \pi L_e = \pi I$$

C'est le cas pour le rayonnement non polarisé du radiateur intégral pour lequel on a, après intégration de la loi de Planck sur toutes les fréquences $M_e = \sigma T^4$ et par conséquent $L_e = \frac{\sigma}{\pi} T^4 = I$ (loi de Stefan Boltzmann ; émission du corps noir).

2.2- Éclairement Énergétique ou Irradiance (Irradiance)

En un point d'une surface, l'irradiance est le quotient du flux énergétique reçu (respectivement émis) par un élément de cette surface, par l'aire de la projection orthogonale de cet élément sur un plan perpendiculaire à la direction d'observation ($dS \cos \theta$ est la projection de la surface dS ; on fait pivoter la surface de référence).

$$E_e = \frac{d\phi_e}{dS \cos \theta} [\text{W.m}^{-2}] \quad \text{ou} \quad dE_e = \frac{dI_e d\Omega}{dS \cos \theta} = L_e(\theta) d\Omega$$

L'équivalent en photométrie est l'éclairement [$\text{lx} = \text{lm/m}^2$] (illuminance en anglais).

E_e est une grandeur hémisphérique obtenue par :

$$E_e = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L_e(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I(\theta) \sin \theta d\theta d\varphi$$

Pour un rayonnement isotrope, L_e (ou I) peuvent être sortis de l'intégrale :

$$E_e = 2\pi L_e = 2\pi I \quad (= 2 M_e)$$

Pour le rayonnement non polarisé du radiateur intégral, $E_e = 2\sigma T^4$

Remarque générale : Bien que l'excitance se réfère plutôt à l'**émission** d'un rayonnement, d'un point de vue plus général, ces 2 grandeurs correspondent en fait à ce que l'on peut mesurer avec un petit capteur plan ou sphérique à l'entrée d'un milieu (conditions aux limites), ce qui conduit souvent à des abus de langage de la part des fabricants de capteurs.

* capteur plan : Ce capteur mesure en toute rigueur une excitance qui est appelée **densité de flux d'énergie** (même unité) par les fabricants. La confusion vient de ce que la densité de flux comme CL n'est définie que sur un hémisphère (rayonnement entrant) alors que la densité de flux est rigoureusement définie sur 4π stéradians (voir plus loin). De la sorte on ne compte pas les valeurs négatives de $\cos \theta$:

$$q_{\cap} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_0 \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi ; \text{ c'est bien la même définition que l'excitance.}$$

Si le rayonnement est collimaté $q_{\cap} = I_0 = L_e$

Si le rayonnement est diffus $q_{\cap} = 2\pi I_0 \cdot \frac{1}{2} = \pi I_0 = \pi L_e$

* **capteur sphérique** : Souvent appelé capteur d'irradiance sphérique (scalaire) ou débit de fluence énergétique (voir plus loin), ce capteur mesure bien une **irradiance** comme CL (en fait il mesure un débit de fluence énergétique sur un hémisphère ce qui revient au même, voir plus loin) :

$$G_{\cap} = E_e = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I_0 \sin \theta d\theta d\varphi$$

Si le rayonnement est collimaté : $E_e = I_0$

Si le rayonnement est diffus : $E_e = 2\pi I_0$

3- Les Quatre Grandeurs Intégrales « Sphériques »

3.1- L'intensité ou Radiance Moyenne (Mean Intensity)

!! Cette grandeur n'est pas normalisée !!

C'est tout simplement, dans le cas d'un champ de radiation quelconque, la radiance moyenne sur 4π stéradians :

$$I_m \text{ ou } \bar{I} = L_m \text{ ou } \bar{L} = \frac{1}{4\pi} \iint_{4\pi} L_e d\Omega = \frac{1}{4\pi} \iint_{4\pi} I d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L_e \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I \sin \theta d\theta d\varphi \quad [\text{W.m}^{-2}]$$

Dans le cas d'un champ isotrope : $I_m = L_m = \frac{1}{4\pi} 4\pi L_e = L_e = I$

3.2- L'Irradiance Sphérique (Spherical Irradiance)

!! Cette grandeur n'est pas normalisée !!

Cette grandeur ne diffère que d'un facteur 4π avec la précédente puisqu'il s'agit de la radiance (l'intensité) intégrée sur 4π stéradians. Bien que non normalisée, la lettre G s'impose dans de très nombreux domaines de la physique :

$$G = \iint_{4\pi} L_e d\Omega = \iint_{4\pi} I d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} L_e \sin \theta d\theta d\varphi = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I \sin \theta d\theta d\varphi \quad [\text{W.m}^{-2}]$$

Dans un champ isotrope $G = 4\pi L_e = 4\pi I$.

Notons que cette grandeur est parfois aussi appelée **Irradiance scalaire** (scalar irradiance) ou **intensité incidente** (incident intensity). Elle est très importante en transferts radiatifs car elle est à la base de calcul de la vitesse volumétrique locale d'énergie radiante absorbée dans un milieu (VVLAER $\mathcal{A} = a G$ $[\text{W.m}^{-3}]$ où a est le coefficient linéique d'absorption du milieu $[\text{m}^{-1}]$) qui joue un rôle important notamment dans le calcul des vitesses de réactions photochimiques.

3.3- La Densité de Flux d'Énergie Rayonnante (Radiant Flux Density)

Par analogie avec la densité de flux de chaleur, on définit un **vecteur** densité de flux d'énergie radiante par l'intégrale :

$$\vec{q}_R = \iint_{4\pi} L_e \cos \theta d\Omega = \iint_{4\pi} I \cos \theta d\Omega \quad [\text{W.m}^{-2}] \quad (\text{on utilise aussi } \vec{J}_R)$$

où $\cos \theta$ est l'angle entre la normale à la surface de référence et la direction considérée.

Dans une direction donnée x , la projection de \vec{q} est donc :

$$q_x = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi L_e \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi I \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi$$

On voit que cette définition est proche de celle de l'excitante M_e au détail près que l'on intègre sur 4π stéradians, c'est à dire que la borne supérieure sur θ prend en compte toutes les valeurs négatives de $\cos \theta$ entre $\pi/2$ et π . En conséquence, on retiendra que la puissance rayonnante traversant une surface unité d'orientation quelconque est **toujours** la projection du vecteur \vec{q} sur la direction de la normale à cette surface.

Remarque : Comme cela a déjà été souligné, dans la mesure où cette grandeur se mesure comme CL sur un hémisphère seulement $q_\gamma = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} I \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi$, les fabricants de capteur appellent souvent par abus densité de flux ce qui n'en est pas une ! (c'est plutôt une excitation ou une densité de flux hémisphérique incidente !)

3.4- L'énergie Rayonnante Volumique (Radiant Energy Density)

C'est le quotient de l'énergie rayonnante dans un élément de volume par cet élément :

$$u_e = \frac{dQ_e}{dV} = \iint_{4\pi} \frac{I}{c} d\Omega = \frac{G}{c} \quad [\text{J.m}^{-3}]$$

Cette grandeur sert à exprimer le terme d'accumulation dans le bilan d'énergie radiante de la phase photonique. Pour avoir l'énergie par unité de volume au point P provenant de toutes les directions, c'est-à-dire de toute la surface arbitraire S fermée entourant P , il faut intégrer sur l'angle solide.

4- Les Deux Grandeurs Composées (double intégrale sur une surface fermée)

4.1- La Fluence Énergétique (Radiant Fluence)

En un point donné de l'espace, la fluence énergétique est le quotient de l'énergie reçue sur une petite sphère par l'aire du grand cercle de cette sphère A_{ref} . Il s'agit donc d'une double intégration, d'une part sur un hémisphère pour avoir l'énergie reçue en chaque point d'une sphère **finie**, puis sur la surface de la sphère de rayon R .

$$\Psi = \frac{Q_e}{A_{ref}} \quad [\text{J.m}^{-2}]$$

Cette grandeur est très utilisée en rayonnements nucléaires (transports des neutrons) ou en physique des lasers (pulsés).

4.2- Le Débit de Fluence Énergétique (Radiant Fluence Rate)

Le débit de fluence énergétique est tout simplement la fluence énergétique par unité de temps :

$$\phi \text{ (ou } \psi) = \frac{d\Psi}{dt} = \frac{dQ_e}{A_{ref} dt} = \frac{\phi_e}{A_{ref}} \quad [\text{W.m}^{-2}]$$

On exprime ϕ_e à partir de M_e et non pas de E_e car on considère qu'en chaque point de la surface, on a un comportement cosinus collecteur et donc que sur chaque élément dS , par rapport à la normale à S , on mesure bien une excitation ou un flux incident hémisphérique (voir la définition de la densité de flux en 3.3).

On a alors, par rapport à une surface mobile définie dans un repère fixe par l'angle polaire ζ :

$$d\psi = \frac{d\phi_e}{A_{réf}} = \frac{M_e \cos \zeta dS}{A_{réf}}$$

$$d^2\psi = \frac{dM_e \cos \zeta dS}{A_{réf}} = \frac{L_e \cos \theta d\Omega \cos \zeta dS}{A_{réf}} = \frac{I \cos \theta d\Omega \cos \zeta dS}{A_{réf}} \text{ et } A_{réf} = \pi R^2$$

En remarquant la correspondance physique déjà mentionnée entre excitance M_e et densité de flux hémisphérique q_\cap , on peut donc calculer ψ par la double intégrale :

$$\psi = \frac{1}{\pi R^2} \iint_S \bar{q}_\cap(\theta, \phi, \zeta, \xi) \cdot d\bar{S} = \frac{1}{\pi R^2} \iint_S \int_{4\pi} I \cos \theta d\Omega \cos \zeta dS$$

$$\psi = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} I \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi R^2 \cos \zeta \sin \zeta d\zeta d\xi$$

Remarque 1 : La fluence et le débit de fluence sont des grandeurs parfaitement normalisées.

Remarque 2 : Le calcul du débit de fluence énergétique est ramené au "maître couple" πR^2 et non à la surface de la sphère $4\pi R^2$, car on peut montrer ainsi que si le rayon de la sphère (un capteur) devient suffisamment petit, on mesure alors directement l'irradiance G avec le capteur !

$$\lim_{R \rightarrow 0} \psi = G$$

Comme l'irradiance sphérique est justement ce que l'on cherche à mesurer au sein du champ de radiation, la définition a été ainsi posée, ce qui explique que l'on ramène à πR^2 . Cette relation se démontre usuellement très facilement dans un champ de radiation isotrope ; c'est encore possible dans un champ quelconque avec une méthode analytique à 2 flux, mais elle est valable dans le cas général.

5- Que Mesure-t-on Exactement avec des Capteurs Plans et Sphériques ?

5.1- Cas du Capteur Plan (sert à définir les CL en général)

- Si la surface du capteur est très petite devant l'échelle de taille qui caractérise la **distribution angulaire** du champ de radiation (il faut qu'en première approximation, on ait un rayonnement collimaté sur toute la surface active du capteur !), on mesure **une luminance ou radiance** L_e (I) dans la direction de la normale à la surface du capteur (cas d'une DEL ou très proche d'une lampe...)

- Si la surface est suffisamment grande pour que l'hypothèse précédente ne soit pas possible (majorité des cas), on mesure une **excitance** M_e (au sens généralisé en transfert de rayonnement) ou une **densité de flux hémisphérique incidente** q_\cap appelée densité de flux par les fabricants). Il faut bien se renseigner car certains capteurs sont corrigés à l'étalonnage ou par fabrication pour mesurer une irradiance ! (luxmètre ou pyranomètre). Pour un rayonnement homogène sur la surface du capteur (surface suffisamment petite !) on mesure pour un rayonnement incident collimaté I_0^{col} (perpendiculaire) :

$$q_\cap = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} I_0^{col} \delta(\theta - \theta_{col}) \delta(\phi - \phi_{col}) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi = I_0^{col} = G_\cap$$

et pour un rayonnement incident diffus I_0^{dif} :

$$q_\cap = I_0^{dif} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi = 2\pi \frac{1}{2} I_0^{dif} = \pi I_0^{dif} = \frac{G_\cap}{2}$$

5.2- Cas de capteur sphérique (pour CL ou bien au sein d'un milieu complexe)

Il mesure toujours un **débit de fluence énergétique** ψ (qui se ramène à G si R petit). **Si le capteur est très petit devant la taille caractérisant la variation spatiale du champ de radiation**, on peut faire l'hypothèse

d'un champ homogène autour du capteur (mais non forcément isotrope !), on mesure alors l'irradiance G (voir précédemment) que ce soit dans le milieu (irradiance sphérique G) ou en condition aux limites (irradiance hémisphérique G_{\cap}).

- Dans le cas particulier des conditions aux limites (CL) :

Si le rayonnement est collimaté I_0^{col} , l'intégrale donnant $M_e(R)$ ou q_{\cap} vaut simplement :

$$I_0^{col} \cos(\zeta + \theta_c) = I_0^{col} \cos \zeta \quad (\text{si } \theta_c = 0)$$

et par la suite : $\psi_0 = \frac{2\pi R^2}{\pi R^2} \int_0^{\pi/2} I_0^{col} \cos \zeta \sin \zeta d\zeta = 2.I_0^{col} \frac{1}{2} = I_0^{col} = G_{\cap} = q_{\cap}$ on mesure **la densité de flux incidente** (même chose que pour le plan !).

Si le rayonnement est diffus, isotrope I_0^{dif} , avec $G_{\cap} = 2\pi I_0^{dif}$ et $M_e = q_{\cap} = \pi I_0^{dif}$:

$$\psi_0 = \frac{2\pi R^2}{\pi R^2} \int_0^{\pi/2} \pi I_0^{dif} \sin \zeta d\zeta = 2\pi I_0^{dif} \int_0^{\pi/2} \sin \zeta d\zeta = G_{\cap} = 2\pi I_0^{dif} = 2q_{\cap}$$
 on mesure **l'irradiance incidente**

● Si l'on se place au sein d'un milieu complexe (intégration sur 4π stéradians) en champ isotrope I_0^{dif} , on a pour la même hypothèse d'un capteur de faible rayon R :

$$\psi = \frac{2\pi R^2}{\pi R^2} \int_0^{\pi} M_e \sin \zeta d\zeta = 2M_e (-\cos \zeta) \Big|_0^{\pi} = 4M_e = 4q_R$$

où q_R est la densité de flux hémisphérique à la surface du capteur. Le débit de fluence est 4 fois le flux incident à la surface (définition parfois donnée pour le débit de fluence !). De plus, comme $M_e = \pi I_0^{dif}$, on a $\psi = 4\pi I_0^{dif} = G$ qui est bien l'irradiance !

Notons que si la taille du capteur n'est pas négligeable dans le champ de radiation, alors on doit effectuer l'intégrale double de la définition du débit de fluence pour savoir ce que l'on mesure. Ceci n'est évidemment possible que si l'on dispose d'un moyen théorique de calculer le champ de radiation de façon détaillée à la surface du capteur occupant une position donnée. Les fabricants de capteurs confondent débit de fluence énergétique ψ et irradiance sphérique G (aussi appelée irradiance scalaire) car ils considèrent que l'utilisateur est capable de choisir un capteur de taille adaptée à ses besoins..... ce dont il n'a en général pas les moyens !

Appendice III.2

Propriétés Optiques et Radiatives Moyennes des Principaux Micro-organismes de l'Étude.

Les principales caractéristiques, ainsi que les propriétés optiques et radiatives moyennes des micro-organismes photosynthétiques étudiés dans ce chapitre sont récapitulées dans le tableau ci-dessous. Elles ont été obtenues à partir des méthodes décrites au chapitre 2, en moyennant d'abord les propriétés optiques (paragraphe 6.1.2.2 du chapitre 2), puis en utilisant les codes de calcul développés sous Matlab®.

	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> 137c	<i>Rhodospirillum rubrum</i> ATCC 25903 (sans Polyhydroxybutyrate)	<i>Arthrospira platensis</i> PCC 8005 (sans Exopolysaccharide)
Type de micro-organisme	Micro-algue eucaryote	Bactérie pourpre non sulfureuse	Cyanobactérie
Teneur en pigments	Chlorophylle a : 1,5% Chlorophylle b : 0,8% Caroténoïdes : 0,45%	Bactériochlorophylle : 1,75% Caroténoïdes : 0,35%	Chlorophylle a : 1,2% Phycocyanine : 10,5% Allophycocyanine : 7% Caroténoïdes : 0,35%
Forme modèle	Particule de Tchebychev T_2 (0,084)	Cylindre Elongation $R = 0,2628$	Cylindre Elongation $R = 0,0284$
Dimension caractéristique a (μm)	4,06	0,55	4,19
Distribution de taille log-normale	1,17	1,14	1,11
PAR et λ_{moyen} (nm)	[400-700] (550)	[400-900] (650)	[400-700] (550)
Facteur de correction Q^* (adim.) (éq. II.6.11, chap. 2)	0,96	0,99	0,93
Partie imaginaire de l'indice de réfraction κ (adim.) (éq. II.6.5 et 12, chap. 2)	0,003467	0,001738	0,002643
Partie réelle de l'indice de réfraction n (adim.)	1,527	1,386	1,460
Coefficient massique d'absorption E_a ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	180	122	162
Coefficient massique de diffusion E_s ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	896	1345	636
Albédo ϖ (adim.)	0,8327	0,9166	0,7973
Module de diffusion linéaire α (adim.)	0,964	0,900	0,900
Fraction rétro diffusée b_2 (adim.)	0,0076	0,0107	0,030
Paramètre d'asymétrie g (adim.)	0,9406	0,9298	0,8282

Chapitre 4

Cinétique et Énergétique des Photobioréacteurs

« La biologie n'est pas autre chose que la physique du grand complexe ».

Pierre Teilhard de Chardin
1881 - 1955



R. Suraud - 1992
Composition finale

1- Introduction - Couplages Énergétique et Cinétique dans les Photobioréacteurs

Les deux chapitres précédents de ce mémoire ont été consacrés à l'établissement et à la validation d'outils théoriques prédictifs permettant d'accéder au calcul de la vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante (VVLAER), voire à son intégrale volumique (VVMAER), pour différentes géométries de photoréacteurs. Plusieurs hypothèses simplificatrices ont été présentées et discutées, le choix final d'une approche étant toujours lié à un compromis entre fidélité de description des phénomènes et puissance de calcul requise. S'il est évident que ces grandeurs sont à la base de l'établissement d'un modèle de connaissance des photobioréacteurs (PBR) puisqu'elles représentent la part rayonnante du bilan d'énergie échangée entre phases (couplage faible ; voir chapitre 1 et Cornet, 2005), il reste à en formuler les couplages cinétique et énergétique en termes prédictifs. Ainsi, l'objectif de ce dernier chapitre est de montrer que ceux-ci peuvent se formuler sans avoir recours aux modèles de représentation utilisés classiquement en génie des bioréacteurs, mais plutôt à partir de rendements quantiques et énergétiques rigoureusement définis et calculables *a priori* à partir d'une analyse thermodynamique de la photosynthèse. Nous démontrerons donc que, contrairement à la problématique des bioréacteurs aérobies traditionnels, les PBR présentant un degré de liberté de moins, l'utilisation d'un taux de croissance pour l'écriture des cinétiques est totalement obsolète et artificielle.

1.1- Couplage Énergétique

Nous avons déjà largement insisté au chapitre premier et à la fin du chapitre trois sur le fait que pour les procédés à couplage faible, celui-ci se limite à un échange entre phases photonique (l'énergie du champ électromagnétique) et matérielle. Ainsi, comme nous l'avons déjà démontré, le calcul de la vitesse volumétrique moyenne (spatiale) d'absorption de l'énergie radiante (VVMAER) suffit d'une part à formuler le bilan enthalpique du PBR (équ. III.5.16) et d'autre part à vérifier la conservation de l'énergie sur le réacteur (par comparaison avec le bilan spatial de la phase photonique) avant toute analyse supplémentaire.

A l'opposé, nous avons également démontré que l'optimisation exergétique du PBR, mettant en œuvre le bilan d'entropie (équ. III.5.19), ainsi que l'utilisation de la fonction de dissipation (équ. III.5.21) en vue d'une analyse thermodynamique phénoménologique linéaire nécessitait au préalable de connaître les vitesses de réactions impliquées dans le processus biochimique de la photosynthèse. Cette dernière approche qui pourrait notamment être exploitée ici pour établir et définir sans ambiguïté (contrairement à la littérature publiée sur le sujet) l'efficacité thermodynamique d'un PBR ne pourra donc être utilisée qu'ultérieurement, après la formulation exhaustive du couplage cinétique. Il est néanmoins possible de préciser dès à présent que toute analyse énergétique nécessitera de travailler avec les unités conventionnelles du système international pour l'énergie (le Joule en l'occurrence), alors que nous verrons que l'unité quantifiée qu'est la mole de photons est plutôt mieux adaptée aux aspects cinétiques qui se formulent en terme de rendements quantiques (molaires à la base). Le passage d'un système d'unité à l'autre requiert donc de maîtriser la conversion dans de nombreux cas pratiques, et dans la mesure où nous rencontrerons souvent ce problème au cours de ce chapitre, il fait l'objet d'une notice explicative présentée dans l'appendice IV.1. On trouvera de même dans cet appendice une méthode de calcul du rendement énergétique de tous les types de lampes en fonction de leurs données constructeur ; en effet ce calcul est fondamental dans les cas où l'on souhaite optimiser le procédé par rapport à l'énergie électrique consommée (si cette ressource est limitée, comme pour les systèmes clos de support vie).

1.2- Couplage Cinétique et Stoechiométrie

Dans le cadre général des photoréacteurs et photobioréacteurs, l'énergie rayonnante provenant de la phase photonique est utilisée sur la phase matérielle pour alimenter des réactions chimiques ou biochimiques endergoniques. Ce terme échangé vient donc indirectement interférer dans le terme source du bilan matière via une (ou des) vitesse volumétrique de réaction locale (puisque le champ d'irradiance est hétérogène). De façon tout à fait conventionnelle en génie des photoréacteurs chimiques, cette vitesse volumétrique de réaction est définie à partir de la VVLAER, en introduisant un rendement quantique (Irazoqui *et al.*, 1976 ; Spadoni *et al.*, 1978 ; Cassano *et al.*, 1995) souvent relativement bien défini, connu (expérimentalement ou théoriquement) et indépendant de l'irradiance. Il n'y a en principe aucune raison théorique pour procéder différemment dans le cas des PBR, bien que très curieusement à notre connaissance, aucun autre auteur n'ait jamais proposé une telle approche, excepté Aiba (1982), mais de façon très indirecte et à l'échelle spatiale. Cependant, dans ce cas, comme la photosynthèse est un processus non linéaire (infiniment plus complexe que la plupart des réactions photochimiques d'intérêt industriel), il n'est pas possible de considérer le rendement quantique constant dans le réacteur. On se doit cependant de rechercher une formulation du couplage cinétique sous cette forme puisqu'elle seule garantit une prise en compte des processus physico-biochimiques réels, débouchant ainsi sur une approche de connaissance, prédictive et déterministe.

Bien évidemment et de façon triviale, une vitesse de réaction est toujours associée à une équation stoechiométrique, dont nous montrerons ultérieurement que dans le cas des PBR, elle s'établit généralement *a priori*, sans aucun degré de liberté, permettant alors un accès direct aux principales vitesses de consommation ou de production des métabolites échangeables de la cellule.

Enfin, en première approximation, on peut considérer que ce couplage cinétique et stoechiométrique n'est pas influencé par l'hydrodynamique, même s'il est connu depuis longtemps en procédique que de nombreux effets liés à l'écoulement au sein du réacteur peuvent influencer ses performances. Aussi, ce paragraphe débutera par une analyse très globale de ce problème permettant notamment de définir dans quelles conditions il est possible d'observer ce couplage supplémentaire.

1.2.1- Effets Potentiels d'un Couplage Hydrodynamique

La prise en compte de mauvaises conditions d'écoulement pour la culture de micro-organismes photosynthétiques est un problème déjà ancien. En effet, lors de la grande époque des recherches sur la photosynthèse, Fredrickson *et al.*, (1961) s'étaient attaché à montrer, avec des modèles simples, les différences de productivités qui pouvaient apparaître en fonction de conditions d'agitation plus ou moins efficaces. Plus tard, cette même équipe (Sheth *et al.*, 1977) reprenait le problème de l'écoulement dans des canaux en utilisant des modèles dynamiques susceptibles, d'après eux, de tenir compte des effets d'intermittence lumière/obscurité lors de l'étude du passage d'un écoulement laminaire à la turbulence développée. Dans ces deux études théoriques, les auteurs mettaient en évidence un effet bénéfique de la turbulence et de la qualité du mélange d'environ 20% au maximum. Il est en effet indéniable que la réalisation d'un mélange efficace au sein d'un PBR (encore plus que dans le cas d'un réacteur chimique conventionnel) est une condition nécessaire pour la maîtrise du procédé. A contrario, il est facile de montrer que dans le cas d'écoulements laminaires par exemple, il peut exister un couplage hydrodynamique directement avec les cinétiques de croissance des micro-organismes lié notamment à des périodes prolongées des cellules à des irradiances inhibantes ou à l'obscurité. La suite de ce paragraphe se rapportera donc plutôt à une analyse globale des conditions d'apparition d'un couplage hydrodynamique, par un écart à l'idéalité de réacteurs supposés correctement agités et en écoulement turbulent, au regard de leur mode de fonctionnement (réacteur agité mécaniquement, pneumatiquement, ou tubulaire).

Les systèmes d'advection-réaction-diffusion (ou dispersion) ont été largement étudiés depuis longtemps déjà (Livi et Vulpiani, 2003), que ce soit dans le cadre d'applications naturelles ou pour la procédique. De façon simple et conventionnelle, on considère que le couplage entre un écoulement turbulent et une vitesse de réaction peut se produire si les deux phénomènes présentent des constantes de temps du même ordre de grandeur. Le nombre de Damköhler I (Da_I) généralisé, justement défini comme le rapport des temps caractéristiques de l'advection sur celui de la réaction, peut à ce titre être utilisé pour présenter une approche très globale du problème. On considère en effet qu'un couplage hydrodynamique peut se produire si ce nombre est environ égal à un, mais en pratique une fourchette entre 0,1 et 20 est plus souvent mentionnée. Bien évidemment, les temps caractéristiques de l'hydrodynamique peuvent notablement différer suivant le type de réacteur considéré (voir ci-dessus), mais un ordre de grandeur suffit ici et peut généralement être estimé facilement. Il est néanmoins

possible d'envisager des études beaucoup plus sophistiquées basées sur l'utilisation de la mécanique des fluides numérique, notamment lorsque l'on souhaite justement se doter d'outils théoriques pour formuler (à terme) le couplage (Pruvost *et al.*, 2002 et 2004, Luo et Al-Dahhan, 2004). Le tableau IV.1 présente une estimation des nombres de Damköhler pour un réacteur agité mécaniquement et différentes étapes caractéristiques du métabolisme photosynthétique. Il montre très clairement que les phénomènes liés à la croissance cellulaire (la biomasse) sont beaucoup trop lents pour donner lieu à un couplage hydrodynamique alors que ceux responsables des transferts d'excitations dans les unités photosynthétiques (UPS) sont beaucoup trop rapides. Ainsi, s'il existe, le couplage devrait intéresser les chaînes de transporteurs d'électrons et les métabolites énergétiques associés (ATP et nucléotides cofacteurs) qui servent notamment à définir le rendement quantique (voir infra). Il s'agirait alors de phénomènes dynamiques au niveau des membranes des thylacoïdes ou des chloroplastes (voire des mitochondries en respiration) qui peuvent se produire à l'occasion de passages lumière/obscurité à une constante de temps fixée à la fois par l'hydrodynamique et le degré de limitation physique par le transfert de rayonnement. A l'inverse, on remarque également sur ce tableau que le choix d'une échelle de temps minimale pour pouvoir appliquer la thermodynamique phénoménologique linéaire en vue notamment de modéliser le schéma en Z de la photosynthèse (couplage entre la photophosphorylation et la production de pouvoir réducteur) conduit à des valeurs faibles du nombre de Damköhler, de telle sorte que l'on ne peut espérer par cette approche que des informations moyennes temporelles (indépendamment de tout couplage hydrodynamique).

Processus dynamique considéré au sein du métabolisme	$Da_I = \frac{\tau \text{ advection}}{\tau \text{ réaction}}$	Phénomène qui gouverne le procédé
Vitesse de croissance de la biomasse	10^{-5}	réaction
Échelle de temps minimum pour l'utilisation de la thermodynamique phénoménologique linéaire	10^{-3}	réaction
Chaînes de transporteurs d'électrons. Pools ATP et NAD(P)/NAD(P)H ₂ et leur couplage photosynthèse/respiration	1	couplage
Étape limitante du transfert d'excitations dans les UPS	10^6	hydrodynamique
Photolyse de l'eau au photosystème II (production d'O ₂)	10^{11}	hydrodynamique

Tableau IV.1 : Ordres de grandeurs des nombres de Damköhler en photobioréacteur pour différents processus dynamiques du métabolisme (ces valeurs sont pour des cuves agitées ; des estimations plus précises peuvent être réalisées pour un type et une géométrie de réacteur donnés). Le phénomène caractérisant l'étape limitante et qui gouverne donc le procédé est également mentionné.

En tout état de cause, si un tel couplage existe, il devrait nécessiter, pour être pris correctement en considération, de développer des modèles dynamiques de la production de gradient de pH transmembranaire et/ou du pool de cofacteurs réduits (voire de leur couplage avec la réoxydation par la respiration chez les eucaryotes). Ainsi, le comportement moyen temporel, sur une échelle de temps qui reste à définir (Pruvost, 2005), serait différent du comportement moyen spatial, pouvant induire des modifications de productivités globales d'environ plus ou moins vingt pourcents, si l'on se base sur les difficiles estimations expérimentales publiées et sur nos propres observations (un bilan récapitulatif montrant la diversité des fréquences prises en compte et les controverses qui peuvent en résulter est assez bien fait dans l'introduction du papier de Janssen *et al.*, 2000). Malheureusement, à l'heure actuelle, non seulement il n'existe même pas un embryon de modèle de ce type, mais les techniques expérimentales permettant de le valider restent aussi à découvrir, ce qui fait certainement de ce problème un grand défi pour l'avenir. Il reste que pour avoir lieu, ce couplage hydrodynamique suppose que les cellules ne fonctionnent pas en mode « tout ou rien » lors des alternances lumière/obscurité. Ce dernier comportement est pourtant probablement très réaliste chez les cyanobactéries, car on sait qu'il existe dans ce cas une inhibition de la respiration à la lumière, notamment chez *Arthrospira* (Cornet, 1992), associée d'ailleurs à une absence du cycle de Krebs (qui est le principal consommateur de cofacteurs oxydés produits par respiration). En conséquence, il n'est sans doute pas possible de voir un couplage tel que nous venons de le définir chez ces micro-organismes (excepté s'il l'on doit prendre en compte un phénomène de relaxation). Par contre, il est très probable qu'il puisse être mis en évidence chez les micro-algues eucaryotes puisque dans ce cas, on sait que la photosynthèse et la respiration coexistent dans des organites cellulaires différenciés. Enfin, nous avons constaté sur nos propres expériences avec des bactéries pourpres photosynthétiques du genre *Rhodospirillum*, qui ne possèdent qu'un seul photosystème pouvant fonctionner

différemment à la lumière ou à l'obscurité (transfert d'électrons inverse), que des écarts de productivités de l'ordre de 20% pouvaient effectivement apparaître en fonction des conditions d'agitation et d'éclairement du PBR. A ce propos, si l'on cherche à faire émerger un point commun entre ces deux derniers métabolismes *a priori* fort différents, on peut émettre l'hypothèse que cet effet hydrodynamique intéresserait un couplage soit au niveau des potentiels de membrane, soit plutôt au niveau des cofacteurs transporteurs d'électrons, traditionnellement considérés comme stoechiométriques, via leurs voies métaboliques de production/consommation (alors que les ratios P/O et $P/2e^-$ resteraient fixés par des considérations thermodynamiques moyennes temporelles, assurant la stabilité du métabolisme). De telles perturbations dynamiques se traduiraient alors de façon plus globale par des modifications du point de compensation de la photosynthèse qui deviendrait ainsi une fonction de l'hydrodynamique pouvant expliquer les écarts de productivités susnommés. Si un tel phénomène était confirmé, il serait alors possible, en considérant que les cellules répondent à un transport de scalaire passif, de traiter la non linéarité advection/réaction en recherchant dans le PBR la localisation du point de compensation par renormalisation phénoménologique des temps de réaction, rendant ainsi à nouveau le problème pseudo indépendant de l'hydrodynamique. Cette approche novatrice correspondrait à une extension à la turbulence (Clavin et Williams, 1979 ; Kerstein et Ashurst, 1992 ; Constantin *et al.*, 2000 ; Livi et Vulpiani, 2003) de méthodes bien établies (originellement par Kolmogorov) en laminaire pour la détermination spatio-temporelle de fronts de propagation dans les systèmes où il existe un couplage entre advection dominante et réaction pouvant être responsable d'un décalage de front (Abel *et al.*, 2001).

Finalement, bien qu'il soit évident que ces problèmes devront être étudiés et mieux compris dans l'avenir, même si les effets rapportés en terme de productivités restent faibles, nous les considérerons par la suite comme négligeables en nous basant pour ce travail sur des hypothèses classiques d'écoulements idéaux. Ce choix est largement justifié par le fait, tout d'abord, que nous focaliserons notre étude concernant les couplages cinétique et énergétique sur le métabolisme des cyanobactéries qui ne sont probablement pas sensibles au couplage hydrodynamique comme nous venons de le signaler plus haut. D'autre part, comme nous le verrons dans la partie traitant de la conception des PBR (voir paragraphe 6), il est possible de maîtriser ce phénomène en agissant en amont sur le design du réacteur et le contrôle du champ de radiation. Ainsi, l'utilisation d'une hypothèse d'écoulement idéal nous permettra de considérer que les grandeurs moyennes spatiales sur le PBR sont *a priori* équivalentes à des moyennes temporelles sur une échelle de temps que nous définirons ultérieurement dans la partie traitant du couplage par la thermodynamique linéaire des processus irréversibles.

Enfin, on notera que ce choix n'est pas forcément restrictif puisque l'on sait (certes indépendamment d'un couplage métabolique évoqué plus haut) tenir compte des écoulements réels en réacteurs à partir de l'analyse des distributions de temps de séjour, que celles-ci soient obtenues expérimentalement ou, plus récemment, numériquement. Cette dernière approche fait d'ailleurs l'objet de travaux intéressants (Wu et Merchuk, 2002 ; Luo et Al-Dahhan, 2004 ; Pruvost, 2005 ; Pruvost *et al.*, 2006), particulièrement au GEPEA de Nantes où l'on a montré comment la prise en compte de l'hydrodynamique réelle pouvait influencer le champ de radiation au sein du PBR (Pottier, 2005 ; Pruvost, 2005). Pour le moment néanmoins, il n'est pas possible d'en déduire directement des effets sur les productivités puisque ce type de modifications locales ne peut pas modifier la VVMAER et que le rendement quantique moyen ne peut être affecté que par la prise en compte d'une approche dynamique du métabolisme évoquée précédemment.

1.2.2- Formulation et Partition des Rendements Quantiques et Énergétiques

Comme nous l'avons déjà évoqué, la photosynthèse est un processus qui présente un degré de liberté de moins que la respiration si l'on est capable de connaître *a priori* la vitesse volumétrique d'absorption de l'énergie radiante ou photonique (VVLAER ou VVMAER) par les micro-organismes, tel que nous l'avons présenté dans le chapitre 3. Cette caractéristique fondamentale permet donc d'envisager la modélisation des vitesses de croissance de façon séduisante à partir du calcul du ou des rendements de conversion de l'énergie photonique en biomasse. On se trouve alors confronté à nouveau à un problème énergétique, nécessitant le recours à la thermodynamique qui elle seule garantit une approche prédictive sur des bases théoriques solides. Ainsi, avant de définir précisément les différents rendements que nous utiliserons tout au long de ce chapitre, nous commencerons par montrer à quel point il est dommage, voire contestable, d'utiliser un conventionnel taux de croissance pour formuler le couplage cinétique, tel que cela est pratiqué par la quasi-totalité de la communauté scientifique travaillant sur les PBR.

1.2.2.1- De la Dérisonnable Utilisation d'un Taux de Croissance pour Formuler le Couplage Cinétique en Photobioréacteurs

Faisant fi de l'énorme avantage théorique fourni par la possibilité de travailler à partir de la VVLAER, et en totale opposition avec l'approche de connaissance adoptée en génie des photoréacteurs chimiques (Cassano *et al.*, 1995), la quasi totalité de la communauté scientifique travaillant avec les micro-organismes photosynthétiques continue à utiliser un taux de croissance pour décrire le comportement cinétique du PBR. Cette erreur structurelle, avec laquelle il est vrai nous avons quelques temps flirté, est bien sûr liée à la traditionnelle représentation de la croissance de micro-organismes aérobies, pour lesquels le taux de croissance possède une signification physiologique bien établie (Monod, 1958 ; Roels, 1983). Notons au passage que pour la photosynthèse, de très nombreuses lois spécifiques, qu'il serait beaucoup trop long de discuter ici, ont malgré tout été proposées en relation avec l'énergie lumineuse disponible, mettant en jeu un nombre de paramètres à identifier plus ou moins important (de deux minimum à cinq ou plus !). Notamment, s'opposent les tenants d'une réponse hyperbolique de type Monod vis-à-vis de la lumière disponible (celle-ci pouvant être caractérisée de façon plus ou moins douteuse), avec ou sans inhibition, aux tenants d'une réponse exponentielle. Au regard des précisions expérimentales caractérisant ce type de mesures, ce débat apparaît plutôt dérisoire si l'on réalise que dans tous les cas, il s'agit de simples modèles de représentation.

En effet, les bases physiologiques de la photosynthèse sont très différentes de celles de la respiration qui ont servi à bâtir la structure des modèles à taux de croissance. Notamment, la non linéarité entre vitesse de réaction et énergie lumineuse est due essentiellement à une perte d'efficacité dans les phénomènes de transfert des excitations au sein des UPS. Ainsi, les lois précédentes sensées traduire ce phénomène, apparaissent d'autant plus empiriques que l'énergie lumineuse est caractérisée indifféremment selon les auteurs par une irradiance, une irradiance moyenne spatiale, une densité de flux incidente ou un débit de fluence photonique. Bien plus, les inconvénients liés au choix de ce type de lois ne se limitent pas à des bases physiologiques pour le moins floues. D'un point de vue cinétique, l'utilisation d'un taux de croissance pour la biomasse n'a de sens que si elle traduit un comportement autocatalytique du premier ordre caractérisé par une constante de vitesse égale au taux de croissance maximum qui est en principe une fonction de la température seule. Cette description bien adaptée à la croissance cellulaire aérobie autorise en réacteur discontinu une croissance exponentielle (en relation avec le temps de doublement des microbiologistes) qu'il n'est jamais possible d'observer dans le cas des PBR puisque par définition l'augmentation de la population cellulaire modifie le champ de radiation, même en régime cinétique. Si l'on ajoute à cela le fait que l'identification (sous conditions particulières de culture) d'un taux de croissance maximum ne permet pas de tenir compte de sa variation avec la densité de flux incidente et/ou sa qualité spectrale (toutes choses que nous démontrerons ultérieurement), et que cette approche ne peut fournir aucune information supplémentaire d'ordre stoechiométrique ou énergétique, on comprend mal un tel acharnement à défendre une conception aussi peu prédictive et robuste ayant largement fait son temps. Ce constat est d'autant plus sévère que, même si l'on continue à procéder par identification, il est facile d'utiliser structurellement une formulation du couplage cinétique basée sur la définition de rendements énergétiques cohérents, sans augmenter l'espace paramétrique du modèle de connaissance obtenu !

1.2.2.2- Définitions et Partition des Rendements Quantiques et Énergétiques

Comme tout processus photochimique primaire, la photosynthèse est un phénomène énergétique quantifié, c'est-à-dire qu'elle répond à toute excitation par un photon visible dont l'énergie est supérieure à 680 nanomètres (1,8 eV) pour la photosynthèse classique, mais qui peut diminuer à 900 voire 1000 nanomètres (1,25 eV) pour certaines bactéries. Le spectre visible efficace est généralement appelé PAR, pour l'anglais « photosynthetically active radiation » (voir les définitions en appendice IV.1). Dans la mesure où chaque photon efficace, quelle que soit son énergie, conduit à la même séparation de charge, il apparaît plus logique pour formuler le couplage cinétique de raisonner en rendements quantiques molaires plutôt qu'en rendements énergétiques. Pour cette même raison, il est d'usage d'utiliser une grandeur molaire - la mole de photons [mol_{hv}] (ou par commodité la micromole de photons $\mu\text{mol}_{\text{hv}}$) - pour mesurer les densités de flux incidentes ou les irradiances dans les PBR, plutôt que le joule que nous avons préféré pour traiter du couplage énergétique. Rappelons ici que le passage d'une unité à l'autre (souvent nécessaire) est décrit dans l'appendice IV.1. Ainsi, en totale conformité, nous verrons que l'utilisation de la thermodynamique des processus irréversibles pour formuler le couplage cinétique conduit bien à des rendements quantiques molaires comme donnée de base, les autres rendements énergétiques pouvant être déduits par conversion à partir du spectre énergétique d'émission des

lampes ou du rayonnement (voir infra). Le principal intérêt qui résulte du choix de la micromole de photons dans ce cas est donc bien de travailler avec des grandeurs qui sont indépendantes du spectre d'émission du rayonnement incident, permettant ainsi de développer des modèles prédictifs pour des sources lumineuses variées, y compris des DEL. Il est alors judicieux de définir des grandeurs photoniques molaires, équivalentes aux grandeurs énergétiques utilisées dans les trois premiers chapitres de ce mémoire pour caractériser le champ de radiation au sein des PBR. Notamment, nous utiliserons des densités de flux q' et des irradiances G' molaires (en $\mu\text{mol}_{\text{hv}}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), ainsi que des VVLAER molaires \mathcal{A}' (en $\mu\text{mol}_{\text{hv}}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$), que ce soit pour des grandeurs moyennes en fréquence (le plus souvent dans le PAR) ou bien pour des grandeurs spectrales.

A partir de cette VVLAER molaire, il est alors possible de définir les rendements de conversion donnant la vitesse volumétrique locale molaire de production de la biomasse r'_x . Pour ce faire, il est important de remarquer au préalable que les mécanismes primaires de la photosynthèse (de l'absorption d'un quanta à la synthèse d'ATP et de pouvoir réducteur) regroupent deux types de processus. Tout d'abord, l'absorption d'un quanta donnant lieu à des transferts d'excitations par résonances dans les antennes des photosystèmes jusqu'au centre réactionnel est un processus dans lequel les photons ne sont pas conservés qui possède son propre rendement, dépendant fortement de l'irradiance, et qui est donc une grandeur intrinsèquement locale au sein du PBR. Nous appellerons par la suite ce rendement ρ le rendement photochimique primaire. Dans une deuxième phase, l'excitation transférée au centre réactionnel est responsable d'une séparation de charge impliquant un donneur d'électron, lequel sera transféré au pouvoir réducteur par une succession de réactions d'oxydoréduction permettant de générer un gradient de protons transmembranaire pour la synthèse d'ATP. Ce processus caractéristique du schéma en Z de la photosynthèse est lui parfaitement stoechiométrique (concernant le transfert d'électrons) et conservatif en terme de photons, de même que la suite des étapes aboutissant à la synthèse de biomasse. Nous définirons donc dans ce cas un rendement global $\bar{\phi}'$ appelé rendement quantique stoechiométrique molaire pour lequel la barre représente une moyenne temporelle sur une échelle de temps qui sera définie plus loin. Nous avons en effet déjà fait remarquer que l'utilisation de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles (TLPI) que nous envisageons d'utiliser pour le calcul de ce rendement ne permettrait d'accéder qu'à des grandeurs moyennes temporelles (ou spatiales dans le cadre de notre hypothèse d'écoulement), contrairement au rendement photochimique primaire qui assurera à lui seul le caractère local du couplage cinétique. L'intérêt fondamental que revêt ici la partition entre un phénomène photochimique non conservatif, local, et un phénomène photochimique conservatif, stoechiométrique et spatial (plus proche de ce qui se passe dans les photoréacteurs chimiques) prendra tout son sens lorsque nous aborderons ultérieurement les conditions d'application de la TLPI pour la modélisation prédictive du couplage cinétique dans les PBR.

Compte tenu de ce préambule, on aura compris que ce couplage fera intervenir deux rendements de nature fort différente, même s'il est toujours possible de les regrouper formellement en un seul rendement quantique molaire qui sera défini (en intégrant toutes les définitions préliminaires de ce paragraphe) par la relation :

$$\Phi' = \frac{r'_x}{\mathcal{A}'} \quad (\text{IV.1.1})$$

dans laquelle bien évidemment la partition précédente s'applique sous la forme :

$$\Phi' = \rho \bar{\phi}' \quad [\text{C}\cdot\text{mol}_x\cdot\mu\text{mol}_{\text{hv}}^{-1}] \quad (\text{IV.1.2})$$

Les deux rendements ρ et $\bar{\phi}'$, clairement définis, caractérisent parfaitement le couplage cinétique via les éqs (IV.1.1-2) et l'on montrera, dans les paragraphes qui suivent, comment il est possible d'accéder à leurs valeurs de façon prédictive. De même, la VVLAER \mathcal{A} pouvant être définie en énergie, et la vitesse volumétrique locale de croissance de la biomasse r_x (VVLBC) pouvant être définie en masse, il existe donc au total quatre façons de formuler le couplage en fonction des besoins (le rendement photochimique primaire ρ , adimensionnel, demeurant inchangé). Dans le cas d'une vitesse de croissance en masse justement, on définit le rendement quantique massique Φ et le rendement quantique stoechiométrique massique $\bar{\phi}$ selon :

$$\Phi = \frac{r_x}{\mathcal{A}} = \rho \bar{\phi} \quad [\text{kg}_x\cdot\mu\text{mol}_{\text{hv}}^{-1}] \quad (\text{IV.1.3})$$

Ces grandeurs massiques dérivent donc des grandeurs molaires précédentes en faisant intervenir la masse C-molaire moyenne de la biomasse M_X :

$$\bar{\phi} = M_X \bar{\phi}' \quad (\text{IV.1.4})$$

Si l'on préfère malgré tout travailler en énergie à partir de la VVLAER énergétique \mathcal{A} , on devra faire intervenir un facteur de conversion \mathfrak{K} [$\text{J} \cdot \mu\text{mol}_{\text{hv}}^{-1}$] qui va dépendre du spectre d'émission de la source lumineuse, car à proprement parler, c'est en réalité la densité de flux incidente q_γ qui doit être convertie dans le calcul de la VVLAER molaire \mathcal{A}' (voir chapitre 3). Cette conversion prend alors la forme suivante en définissant la distribution énergétique spectrale de la source w_λ (le détail du calcul se trouve en appendice IV.1) :

$$\mathcal{A} = \mathfrak{K} \mathcal{A}' \text{ ou } q_\gamma = \mathfrak{K} q'_\gamma$$

$$\mathfrak{K} = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w_\lambda \lambda d\lambda} \cdot 1,1974 \cdot 10^{-7} = \frac{1,1974 \cdot 10^{-7}}{\lambda_{m,w}} \quad (\text{IV.1.5})$$

dans laquelle on a fait apparaître la longueur d'onde moyenne en énergie caractérisant la source $\lambda_{m,w}$, ainsi que sa définition. Il est alors aisé de définir les rendements énergétiques pour le couplage cinétique. Par rapport à la VVLCB molaire tout d'abord, on accèdera au rendement énergétique molaire Ψ' et au rendement énergétique stoechiométrique molaire $\bar{\Psi}'$ à partir des opérations :

$$\Psi' = \frac{r'_X}{\mathcal{A}} = \rho \bar{\Psi}'$$

$$\bar{\Psi}' = \frac{\bar{\phi}'}{\mathfrak{K}} \quad [\text{C} \cdot \text{mol}_X \cdot \text{J}^{-1}] \quad (\text{IV.1.6})$$

Ensuite, de la même façon, à partir de la VVLCB massique, on accède au rendement énergétique massique Ψ et au rendement énergétique stoechiométrique massique $\bar{\Psi}$ en posant :

$$\Psi = \frac{r_X}{\mathcal{A}} = \rho \bar{\Psi}$$

$$\bar{\Psi} = M_X \frac{\bar{\phi}'}{\mathfrak{K}} = M_X \bar{\Psi}' \quad [\text{kg}_X \cdot \text{J}^{-1}] \quad (\text{IV.1.7})$$

Ces rendements sont ceux que nous avons utilisés dans nos derniers écrits (Cornet *et al.*, 2001 et 2003). Cependant, dans ces deux derniers cas, on remarque bien que l'on doit corriger à la fois la VVLAER molaire et le rendement quantique pour obtenir la VVLCB, et que ces deux corrections s'annulant, il est préférable, chaque fois que cela est possible, de travailler directement avec des grandeurs molaires comme nous l'avons déjà mentionné.

1.2.3- Stoechiométrie Structurée

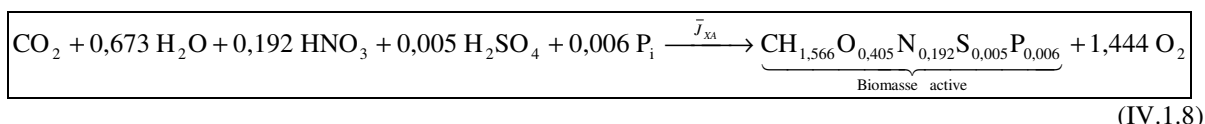
La VVLCB molaire ou massique $r_X^{(0)}$ que nous venons de définir par couplage cinétique est bien sûr toujours associée à une équation stoechiométrique de formation de la biomasse à partir des substrats de la photosynthèse. Nous avons déjà mentionné en introduction que dans le cas d'une équation globale pour la biomasse totale, celle-ci présentait la caractéristique importante par rapport à la respiration de pouvoir s'établir *a priori*, sans aucun degré de liberté. Il est alors possible d'en déduire directement les vitesses de consommation en dioxyde de carbone, nitrates, sulfates et phosphates notamment, ainsi que le quotient photosynthétique ($Q_P = r'_{O_2} / r'_{CO_2}$) associé à la production de biomasse (ces constituants qui entrent et sortent des cellules sont dits échangeables). Néanmoins, cette stoechiométrie classique est obligatoirement basée sur une formule C-molaire

globale de la biomasse considérée constante, alors même que l'on sait que cette formule peut évoluer en fonction des conditions de culture (par variation en particulier de la balance entre principales catégories de macromolécules). Ce dernier point ne peut être pris en considération que si l'on travaille avec des équations stoechiométriques structurées (Roels, 1983) mettant en jeu le pouvoir réducteur et l'ATP nécessaires aux synthèses, associées à une approche prédictive de l'énergétique cellulaire (ici le schéma en Z de la photosynthèse), ce que nous nous proposons justement de faire dans ce chapitre.

Bien plus, il est possible d'envisager une description beaucoup plus détaillée que celle limitée aux échangeables en essayant de décrire plus en détail les stoechiométries structurées au sein des cellules. Cette approche des flux métaboliques qui consiste à établir les principales stoechiométries du métabolisme central intracellulaire a par exemple été récemment appliquée à *Arthrospira platensis* au laboratoire (Cogne *et al.*, 2003). Ce type d'approche, mettant en jeu 100 à 150 réactions biochimiques structurées, est sensée conduire à une description plus réaliste du métabolisme intracellulaire, mais s'accompagne malheureusement toujours d'une augmentation importante du nombre de degrés de liberté. D'autre part, le calcul, lorsqu'il est possible, conduit comme l'indique le nom de la méthode, à une répartition relative des flux intracellulaires, la seule véritable vitesse de réaction (expérimentalement mesurée d'ailleurs) étant celle de la synthèse de la biomasse. Il est donc souhaitable de trouver un compromis entre une description non structurée trop fruste et figée, et une description trop détaillée du métabolisme qui augmente le nombre de degrés de liberté sans pour autant apporter d'informations supplémentaires fondamentales (en l'absence en tout cas d'intérêt pour un métabolite particulier). On recherchera donc à travailler avec un nombre minimum d'équations structurées permettant de traduire la variabilité de la biomasse synthétisée en fonction des conditions de culture, tout en gardant un caractère prédictif évitant le recours à des hypothèses douteuses pour éliminer des degrés de liberté.

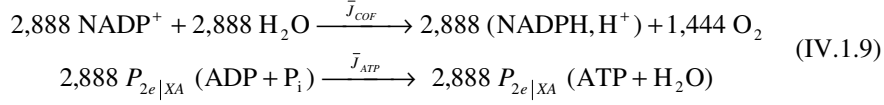
Nous verrons ultérieurement, lors de l'utilisation de la TLPI, que le calcul du rendement quantique défini au paragraphe précédent repose, comme nous l'avons dit, sur une analyse phénoménologique du schéma en Z représentant la centrale énergétique d'une cyanobactérie. Cette approche passe par la détermination *a priori* du rapport connu en photosynthèse sous le nom de $P/2e^-$ (que nous noterons dans les équations P_{2e^-} par la suite) qui représente le rapport de la vitesse spécifique de photophosphorylation (\bar{J}_{ATP}) sur la vitesse spécifique de réduction des cofacteurs (\bar{J}_{NADPH, H^+}). D'un point de vue stoechiométrique, une analyse élémentaire des degrés de liberté met donc en évidence qu'avec cette information supplémentaire, il est possible de travailler avec deux équations stoechiométriques structurées dont les vitesses relatives dépendront des conditions de limitation par le transfert de rayonnement, en relation avec la variation du rapport $P/2e^-$ *in vivo*. Ainsi, ces deux équations devront être définies de façon à pouvoir intégrer des modifications de la balance énergétique intracellulaire imposée par le transfert de rayonnement dans le PBR par la synthèse plus ou moins importante d'un métabolite d'ajustement qui modifie donc la stoechiométrie globale. Cette approche s'est avérée féconde dans le cas d'*Arthrospira platensis* pour laquelle le métabolite d'ajustement (Filali-Mouhim *et al.*, 1993 ; Cornet *et al.*, 1998) est un exopolysaccharide sulfaté (EPS), et pour *Rhodospirillum rubrum* (bien qu'ayant une photosynthèse très différente) pour laquelle ce métabolite est (Cornet *et al.*, 2003) le poly- β -hydroxybutyrate (PHB).

Si, comme annoncé, nous focalisons cette étude sur les cyanobactéries, et plus particulièrement pour la stoechiométrie, sur *Arthrospira*, nous pouvons écrire la première équation à partir de la connaissance de la formule C-molaire de ce que nous appellerons la biomasse active (notée XA). Cette biomasse active est formée de différentes classes de macromolécules (protéines, sucres, lipides, acides nucléiques) dont la teneur est supposée constante ; elle est bien sûr exempte d'EPS. Sa formule moyenne a été établie à la suite de nombreuses analyses élémentaires expérimentales et confirmée par reconstruction à partir des formules C-molaires des différentes catégories précitées (Cornet *et al.*, 1998). La stoechiométrie non structurée de la biomasse active ($M_{XA} = 23,08$ g/mol) s'établit donc directement sous la forme (avec la vitesse spécifique J_{XA}) :

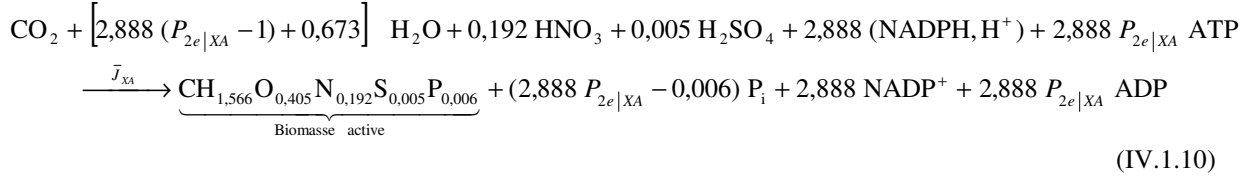


Comme nous l'avons évoqué, cette stoechiométrie peut être mise sous forme structurée en faisant apparaître les cofacteurs et l'ATP mis en jeu au niveau du schéma en Z, de façon à éliminer l'oxygène produit par la photolyse de l'eau. Cette stoechiométrie structurée fait intervenir les deux électrons et les deux protons donnés par l'eau et transférés aux cofacteurs réduits (assimilés à NADPH, H^+) avec $\frac{1}{2} \text{O}_2$ (vitesse spécifique J_{COF}) ; la quantité

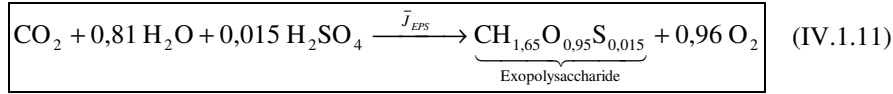
d'ATP synthétisée correspondante (vitesse spécifique \bar{J}_{ATP}) dépendant alors de la valeur du rapport $P/2e^-$ *in vivo* caractérisant la production de biomasse active ($P_{2e|XA}$) :



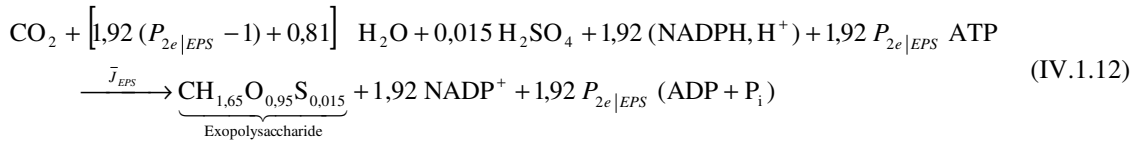
En reportant ces deux équations dans la précédente et en réarrangeant les termes, on obtient bien l'équation stoechiométrique structurée de la biomasse active qui ne sera complètement déterminée que lorsque l'on connaîtra la variable $P_{2e|XA}$ par l'analyse thermodynamique ou métabolique :



Il est à ce stade parfaitement évident qu'à elle seule, cette équation ne peut pas tenir compte d'une variation du rapport $P/2e^-$ en fonction du degré de limitation lié au champ de radiation dans le PBR, mais qu'elle doit bien être couplée à une autre équation autorisant la synthèse d'un composé rétablissant la balance énergétique imposée par la thermodynamique au métabolisme. Pour *Arthrospira*, nous avons vu qu'il s'agissait d'un EPS ($M_{EPS} = 29,33 \text{ g/mol}$) à haut ratio $P/2e^-$ ($P_{2e|EPS}$) et dont la formule C-molaire a pu être établie après purification et caractérisation (Cornet, 1992 ; Filali-Mouhim *et al.*, 1993 ; Cornet *et al.*, 1998). Sa synthèse répond donc à la stoechiométrie globale suivante :



d'où l'on peut tirer, par la même démarche que précédemment, l'équation structurée :



Il apparaît alors parfaitement, qu'une fois connues les valeurs des ratio $P_{2e|XA}$ et $P_{2e|EPS}$ fixant les deux stoechiométries précédentes, la connaissance du rapport $P/2e^-$ par analyse thermodynamique du schéma en Z fixera automatiquement le rapport des vitesses spécifiques $\bar{J}_{XA} / \bar{J}_{EPS}$ et donc les proportions molaires de chaque constituant dans la biomasse totale produite X, en fonction des conditions de culture. De même, cette approche permettra de déduire la formule C-molaire de la biomasse totale ainsi que la stoechiométrie globale résultante qui pourra être comparée aux résultats expérimentaux par bilans sur les différents éléments.

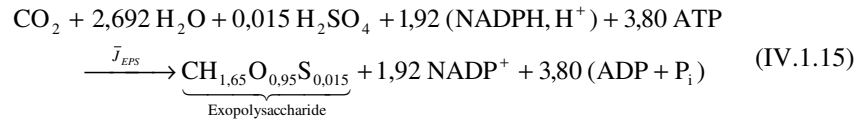
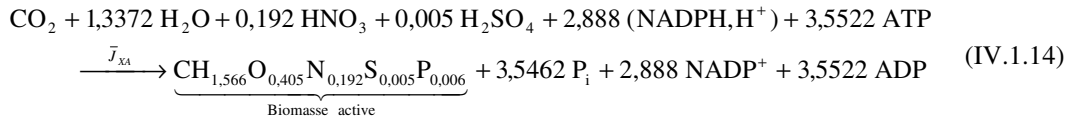
1.2.4- Formulation Littérale des Stoechiométries et des Rendements Quantiques

Le paragraphe précédent permet d'esquisser l'intérêt majeur de la démarche proposée dans ce chapitre pour la formulation du couplage cinétique et stoechiométrique, démontrant que le seul calcul du rapport $P/2e^-$ *in vivo* traduit la façon dont la stoechiométrie déformable est liée aux vitesses de réaction. À l'inverse, ainsi que nous allons le démontrer, il traduit également que les cinétiques sont liées, via le rendement quantique $\bar{\phi}'$, au nombre réel de quanta $v_{h\nu-X}$ stoechiométriquement mis en jeu dans le schéma en Z.

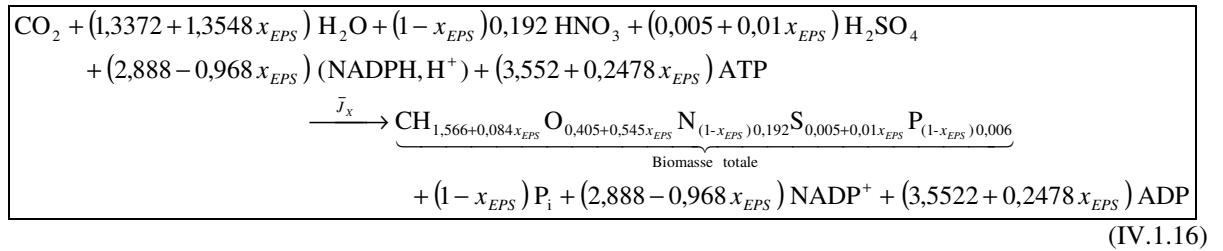
Il est en effet possible de préciser les valeurs correspondantes des ratios particuliers de la biomasse active $P_{2e|XA}$ et de l'exopolysaccharide $P_{2e|EPS}$ par une analyse métabolique détaillée des voies de synthèse des macroconstituants cellulaires, à l'origine de toute formule littérale du nombre de quanta stoechiométriques associés à la production de biomasse totale X. Cette analyse, longue et fastidieuse, a été originellement réalisée dans la thèse de Cornet (1992) pour les protéines, les sucres totaux, les lipides, les acides nucléiques et l'exopolysaccharide, puis publiée ultérieurement (Cornet *et al.*, 1998). Nous reprendrons directement dans ce travail les valeurs utilisées, exceptées pour l'EPS pour lequel un nouveau calcul incluant la sulfatation a été réalisé depuis lors. Une fois combinées pour former la biomasse active XA avec les teneurs définies initialement (Cornet *et al.*, 1998), on obtient les deux valeurs clé suivantes :

$$\boxed{\begin{matrix} P_{2e|XA} = 1,23 \\ P_{2e|EPS} = 1,98 \end{matrix}} \quad (\text{IV.1.13})$$

Comme nous l'avons déjà évoqué, ces deux valeurs, très différentes, laissent entrevoir la possibilité d'une régulation du ratio $P/2e^-$ *in vivo* par la teneur en EPS, sous réserve que la valeur minimale de 1,23 obtenue pour la biomasse active seule soit compatible avec les calculs issus de la TLPI. Nous verrons ultérieurement que non seulement il en est ainsi, mais que bien plus, cette valeur correspond à des conditions physiquement et physiologiquement bien définies du métabolisme photochimique. Ces résultats permettent d'exprimer complètement les deux stoechiométries structurées générales précédentes (eqs. IV.1.10 et IV.1.12) qui seront alors utilisées sous cette forme pour formuler le couplage stoechiométrique au sein de la biomasse totale :



Bien évidemment, il est possible de retrouver les deux équations non structurées avec production d'oxygène, en sommant avec des relations traduisant la stoechiométrie du schéma en Z sous la forme de l'équation (IV.1.9). Le couplage stoechiométrique via la connaissance du ratio $P/2e^-$ s'écrit alors de façon triviale à partir des deux relations suivantes en introduisant la fraction molaire en polysaccharide dans la biomasse totale x_{EPS} :



$$\boxed{x_{EPS} = \frac{P_{2e} - 1,23}{(1,98 - 1,23)} = \frac{4}{3} (P_{2e} - 1,23) \quad \text{et} \quad P_{2e} = \frac{3}{4} x_{EPS} + 1,23} \quad (\text{IV.1.17})$$

Cette stoechiométrie générale pour la biomasse totale X est à l'origine du calcul du rendement quantique stoechiométrique molaire $\bar{\phi}'$ qui servira de base à l'écriture du couplage cinétique. En effet, l'éq. (IV.1.16) permet de réaliser un bilan stoechiométrique d'électrons impliqués dans la synthèse d'une C-mole de biomasse et du pouvoir réducteur associé via le coefficient stoechiométrique :

$$v_{ij} = v_{NADPH, H^+ - X} = 2,888 - 0,968 x_{EPS} \quad (IV.1.18)$$

L'analyse du schéma en Z de la photosynthèse (voir figure IV.1) fournit alors directement le coefficient stoechiométrique des quanta associés à la synthèse de cette biomasse qui ne dépend plus que du ratio $P/2e^-$:

$$v_{hv-X} = 2 v_{NADPH, H^+ - X} (1 + P_{2e^-}) \quad (IV.1.19)$$

et qui permet de définir directement le rendement quantique stoechiométrique molaire :

$$\bar{\phi}' = \frac{1}{v_{hv-X}} = [2 v_{NADPH, H^+ - X} (1 + P_{2e^-})]^{-1} \quad (IV.1.20)$$

Le calcul très simple qui vient d'être effectué montre à quel point stoechiométrie et vitesses réactionnelles sont liées par la valeur de $P/2e^-$, ce qui conforte notre position sur la partition des rendements entre processus dissipatifs et processus conservatifs des électrons (dans le schéma en Z).

L'expression littérale du rendement quantique sera donc donnée, à partir de l'éq. (IV.1.17) par la relation usuelle :

$$\bar{\phi}' = \frac{10^{-6}}{2(1 + P_{2e^-})[2,888 - 0,968 x_{EPS}]} \quad [C - mol_X \cdot \mu mol_{hv}^{-1}] \quad (IV.1.21)$$

De façon assez surprenante (et que nous discuterons plus loin), on s'aperçoit que les rendements molaires $\bar{\phi}'$ et $\bar{\psi}'$ sont une fonction monotone très faible de la variable $P/2e^-$, puisque leurs calculs pour les deux valeurs extrêmes données par l'éq. (IV.1.13) ne diffèrent que de 10%. Il n'en va pas de même pour les rendements massiques $\bar{\phi}$ et $\bar{\psi}$ qui varient plus nettement en raison de l'augmentation de la masse C-molaire moyenne de la biomasse :

$$M_X = x_{EPS} M_{EPS} + (1 - x_{EPS}) M_{XA} \quad (IV.1.22)$$

Finalement, et avant de détailler l'approche thermodynamique qui va permettre le calcul prédictif des rendements, on comprend mieux, à la lecture de cette partie introductive, les réserves annoncées à propos de la formulation d'un couplage par l'utilisation d'un taux de croissance, tellement apparaît abyssal l'écart entre les deux approches en terme de connaissance.

2- Calcul du Rendement Photochimique Primaire par Approche Thermodynamique

La part dissipative (non conservation des photons) de l'utilisation de l'énergie d'excitation électronique dans les antennes des micro-organismes est, nous l'avons vu, caractérisée par un rendement photochimique primaire ρ dont la valeur dépend fortement de l'irradiance et qui est donc une variable locale dans le PBR. L'analyse théorique des phénomènes pouvant conduire à une estimation de ce rendement nécessite de coupler des modèles physiques et biologiques (structuraux essentiellement) pour comprendre le phénomène de transfert des excitations électroniques par résonances dans les antennes, jusqu'à son utilisation pour la séparation de charge. Ce paragraphe aborde donc brièvement ces aspects, d'une part pour montrer les limites actuelles d'une telle démarche, et d'autre part pour présenter les bases théoriques de l'approche phénoménologique proposée qui conduira au calcul du rendement ρ moyennant l'identification d'un paramètre traduisant la spécificité biologique dans l'architecture moléculaire des membranes photosynthétiques d'un micro-organisme donné.

2.1- Modèles de Connaissance des Unités et des Domaines Photosynthétiques

Les phénomènes primaires de la photosynthèse ont été extrêmement étudiés au cours des années 50-70 par les biophysiciens (voir par exemple pour un résumé Knox, 1977). Sur cette base théorique et expérimentale, des contributions majeures ont été apportées par les physiciens qui ont établi des modèles de transfert des excitations dans les UPS et au sein des domaines photosynthétiques (partie structurale de l'appareil photosynthétique au sein de laquelle l'excitation peut migrer). Compte tenu de l'objectif de ce paragraphe, il est hors de question de donner ici une bibliographie exhaustive de ces problèmes, et nous baserons la suite de notre analyse essentiellement sur le travail fondateur de Paillotin (1974) dans le domaine, même s'il est certain que d'importantes contributions ont vu le jour depuis, malgré la perte d'intérêt de la communauté scientifique pour ces questions.

Le transfert d'excitations au sein d'une UPS composée de N molécules de pigments (cette valeur dépendant du type de photosystème et du micro-organisme) peut être représenté par $N+1$ états si l'on considère que le seul centre réactionnel sera repéré par l'indice $n = 0$ (Paillotin, 1974 ; Knox, 1977). La probabilité $\xi_n(t)$ de voir l'UPS dans son $n^{\text{ième}}$ état au temps t (l'absence d'excitation du centre réactionnel étant repérée par l'indice -) est donc donnée par une équation de mouvement du type excitation – désexcitation – propagation sous la forme (Paillotin, 1974) :

$$\frac{d\xi_n(t)}{dt} = I_n B_n \xi_{-}(t) - [(k_F + k_D) \xi_n(t) + \delta_{n0} k_P \xi_0(t)] + \mathcal{D}_n(\xi) \quad (\text{IV.2.1})$$

Le premier terme de droite est un terme d'excitation ; I_n est l'intensité de la lumière agissant sur l'UPS à la fréquence correspondant à l'énergie du $n^{\text{ième}}$ état de l'UPS, et B_n le coefficient d'absorption de la $n^{\text{ième}}$ molécule de l'unité. Le deuxième terme est un terme de désexcitation, soit radiative (fluorescence k_F), soit photochimique au niveau du centre réactionnel (dont la probabilité par unité de temps est k_P), soit non radiative et non photochimique (dont la probabilité par unité de temps est k_D). Enfin, le troisième terme correspond à une description phénoménologique de la migration de l'excitation dans l'UPS. Cette dernière approche a été l'objet de nombreuses polémiques car elle ne permet pas de trancher entre un comportement limitant du centre réactionnel ou un comportement de puits parfait pour l'excitation. Elle peut alors être remplacée par une approche microscopique (qui permet en plus de tenir compte de la température de façon prédictive) permettant de réécrire l'éq. (IV.2.1) en introduisant les constantes de temps τ_{ij} tel que proposé par Paillotin (1974) :

$$\frac{d\xi_n(t)}{dt} = I_n B_n \xi_{-}(t) - [(k_F + k_D) \xi_n(t) + \delta_{n0} k_P \xi_0(t)] + \sum_{\substack{m=0 \\ m \neq n}}^N \tau_{mn} \xi_m(t) - \sum_{\substack{m=0 \\ m \neq n}}^N \tau_{nm} \xi_n(t) \quad (\text{IV.2.2})$$

De la résolution de cette équation découlent toutes les grandeurs observables en photosynthèse, et notamment le rendement photochimique qui nous intéresse au plus haut point et qui permet de calculer l'énergie libre réellement disponible au niveau du centre réactionnel. Celui-ci est donc donné par l'intégrale :

$$\rho = k_P \int_0^{\infty} \xi_0(t) dt = k_P \mathcal{L}_0(0) \quad (\text{IV.2.3})$$

où $\mathcal{L}_n(s) = \int_0^{\infty} e^{-st} \xi_n(t) dt$ est une transformée de Laplace. De façon équivalente, le rendement photochimique

peut également être exprimé à partir d'autres observables usuelles (expérimentalement) mettant en jeu notamment la probabilité par unité de temps de capture des excitations au niveau des centres réactionnels k_Q , le rendement de fluorescence ϕ et le temps moyen de séjour t_{moy} de l'excitation dans les UPS :

$$\rho = k_Q t_{\text{moy}} = k_Q \frac{1}{k_F} \left[1 + \frac{\partial k_Q}{\partial k_D} \right] \varphi \quad (\text{IV.2.4})$$

$$\varphi = k_F \sum_{n=0}^N \mathcal{L}_n(0)$$

Quoi qu'il en soit, tout calcul prédictif de ce rendement passe par l'estimation de quatre paramètres physiques, les probabilités k_F , k_D , k_P , et le coefficient phénoménologique \mathcal{D} ou bien la constante de temps ($\sup |\tau_{nm}|$). En effet, cette dernière est liée à la constante τ_{nm} qui apparaît dans l'éq. (IV.2.2) par une relation de symétrie de physique quantique faisant intervenir la température. Ce traitement quantique du transport de l'énergie d'excitation électronique peut donner les moyens de calculer les constantes de temps, moyennant cependant de nombreuses hypothèses sur la constitution des UPS (Paillotin, 1974). De même, il semble possible d'estimer avec une bonne précision la probabilité k_F *in vivo* en appliquant la loi de Stepanov donnant les probabilités d'émission électronique à partir des propriétés optiques des pigments constituant les UPS. Malheureusement, si la probabilité k_D semble être quasiment constante dans de nombreuses situations, la probabilité k_P résiste largement à toute tentative de détermination théorique tellement elle semble dépendre de nombreux facteurs physiques et architecturaux. Ainsi, même si des mesures expérimentales sur les fluctuations dynamiques des rendements de fluorescence fournissent de précieuses informations, l'analyse théorique précédente montre que l'on n'est pas capable d'estimer *a priori* tous les paramètres qui interviennent pour modéliser ne serait-ce qu'une architecture donnée d'UPS. Cela est lié notamment au fait (Paillotin, 1974) qu'il existe un très grand nombre d'états différents du centre réactionnel, et que le modèle discret couramment admis (centre ouvert ou fermé) est excessivement simpliste (voir la note IV.1 à ce propos). En réalité, c'est la valeur de k_P , donc l'utilisateur de l'énergie d'excitation qu'est le centre réactionnel qui module le fonctionnement de l'UPS et fixe le rendement photochimique ρ .

De plus, il semble établi (notamment au sein du PS II) que les UPS ne présentent pas un comportement isolé et que donc l'excitation peut migrer librement d'une UPS à l'autre, dans la mesure où l'unité où elles ont pris naissance n'est plus capable de jouer le rôle de piège pour l'énergie d'excitation électronique. Ainsi, le déplacement des excitations au sein de domaines regroupant les UPS s'apparente, au moins localement, à une marche au hasard. Cette progression des excitations à caractère aléatoire (l'excitation peut d'ailleurs visiter plusieurs fois le centre avant d'y être utilisée) ne doit pas être considérée comme une imperfection de la nature qui aurait été incapable d'arranger la disposition spatiale des pigments dans les antennes pour créer des chemins prédéterminés pour les excitations. C'est en fait le caractère aléatoire du mouvement des excitations qui efface toute information, autre que celles qui sont inscrites dans la structure de la membrane et surtout dans l'état du centre réactionnel. On peut dire que l'excitation marche au hasard vers un destin déterminé à l'avance. Il s'agit là sans nul doute d'un exemple intéressant en biologie où un hasard microscopique assure la stabilité d'une fonction qui ne présente, à l'échelle macroscopique, aucun caractère aléatoire.

Toutes ces conclusions plaident donc en faveur de l'approche que nous proposons pour le couplage cinétique à l'échelle macroscopique. Elles invalident notamment tout l'intérêt que pourraient présenter des modèles simplistes discrets supposant les centres réactionnels dans seulement deux états (ouvert ou fermé), à la fois pour le couplage cinétique direct, ou pour la prise en compte de l'hydrodynamique (voir note IV.1), même si nous avons déjà montré que ce phénomène devait être retiré de la description du problème en raison de ses temps caractéristiques. De fait, en l'absence d'analyse théorique suffisante permettant de calculer de façon raisonnable en particulier la probabilité par unité de temps k_P dans des conditions générales (au sens moyenne temporelle en fonction de l'irradiance locale) de fonctionnement des UPS et des domaines, les considérations précédentes ouvrent alors la voie à une formulation phénoménologique continue (moyenne temporelle) du problème de transfert des excitations, en tout cas pour la seule observable qui nous intéresse ici, le rendement photochimique primaire ρ .

Note IV.1 : Comme nous le rappelions au paragraphe précédent, on assiste depuis quelques années à un engouement certain pour l'étude et la modélisation des effets du couplage entre hydrodynamique et transfert de rayonnement sur les cinétiques de croissance dans les photobioréacteurs. A l'échelle internationale, il s'agit malheureusement trop souvent de mariages de raison entre mécaniciens des fluides et biologistes appliqués en mal d'innovation et qui ne brillent pas forcément par leur pertinence dans l'analyse des couplages, pourtant si utile en procédique. Ces équipes ont ainsi remis à la mode le modèle mécanistique de la photosynthèse de Eilers et Peeters (1988) qu'elles se proposent d'utiliser pour formuler le couplage cinétique. Il s'agit en fait d'un

simple modèle dynamique de représentation censé tenir compte des phénomènes de transfert d'excitation que nous venons de discuter, incluant aussi la photoinhibition (des modèles dérivés simplifiés de type centres « ouverts/fermés » ne la prenant pas en compte sont également proposés). L'utilisation de ce modèle démontre non seulement une profonde méconnaissance des phénomènes réellement en jeu dans les UPS et les domaines photosynthétiques, tels que nous les avons très brièvement rapportés, mais relève en plus d'une erreur importante en terme d'analyse des temps caractéristiques responsables du couplage (voir Tableau IV.1). Les résultats des identifications que l'on peut trouver dans la littérature donnent d'ailleurs le vertige puisque les constantes de temps obtenues sont beaucoup plus proches de « taux de croissance », c'est-à-dire environ 8 ordres de grandeur supérieures à celles des phénomènes censés être décrits par le modèle initial ! En réalité, le modèle est utilisé indirectement en moyenne temporelle, ce qui le rend globalement équivalent à un modèle de Haldane (ou de Aiba pour la lumière) avec inhibition (Pottier, 2005). Ainsi, la multiplication des paramètres couplés du modèle de Eilers et Peeters (il en comporte au moins 5, là où le véritable modèle de connaissance de transfert des excitations que nous avons décrit n'en comporte que 4 !) utilisé à contre sens du phénomène que l'on souhaite prendre en compte, alors même que celui-ci devrait être négligé par une analyse élémentaire du couplage, est un bel exemple de ce qu'il ne faut jamais faire dans l'établissement d'un modèle de connaissance prédictif. En effet, le résultat d'une telle approche réside en une importante perte d'information par dilution des échelles de temps, ainsi qu'une perte de lisibilité des étapes limitantes, tout en augmentant fortement le temps calcul et l'espace paramétrique du modèle au détriment de sa robustesse.

2.2- Choix d'une Relation de Représentation pour le Rendement Photochimique et Calcul de sa Valeur Maximale

D'un point de vue phénoménologique macroscopique, compte tenu de l'analyse précédente, et si l'on admet que la probabilité \bar{k}_p évolue en fonction de l'irradiance locale G , il est possible de montrer que sous certaines conditions, il existe une relation de proportionnalité pour le rendement photochimique et qu'ainsi (IV.2.3) se met sous la forme :

$$\rho \propto \frac{1}{1 + \frac{G^{(1)}}{\text{cte}}}$$

On établit là les bases théoriques à la relation de représentation que nous avons proposée pour rendre compte de la perte d'efficacité des transferts d'excitations dans les antennes en fonction de l'irradiance à partir de deux paramètres, le rendement photochimique maximum ρ_M , et la constante de saturation des centres $K^{(1)}$ (Cornet et al., 2003) :

$$\rho = \rho_M \frac{K^{(1)}}{K^{(1)} + G^{(1)}} \quad (\text{IV.2.5})$$

Il s'agit bien sûr ici d'une relation semi empirique, dans laquelle il est néanmoins possible d'obtenir *a priori* une valeur prédictive pour ρ_M , la constante $K^{(1)}$ demeurant un paramètre à identifier, pour chaque micro-organisme, sur des expériences indépendantes, comme par exemple des mesures de dégagement d'oxygène pour plusieurs valeurs d'irradiance. Des expériences de ce type ont été réalisées à la fois à l'aide d'électrodes classiques de Clark, mais également à l'aide d'électrodes ultrarapides de type Haxo-Blinks (Cornet, 1992), permettant de découpler photosynthèse et respiration, avec *Arthrospira platensis*. Les résultats montrent que la constante K dépend, comme attendu, de la taille des antennes (modulée par une carence minérale en azote) ; pour des cellules non stressées en conditions normales, on obtient :

$$\begin{aligned} K' &= 90 \pm 10 \text{ } \mu\text{mol}_{\text{h}\nu} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \\ K &= \frac{1}{\Phi} K' \cong 20 \pm 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ (en lumière blanche)} \end{aligned} \quad (\text{IV.2.6})$$

Notons que si la taille des antennes modifie la valeur de $K^{(1)}$ lorsque la photosynthèse est ramenée à la biomasse totale, ce n'est pas le cas lorsque l'on ramène les résultats à la teneur en phycocyanines (Cornet, 1992). Cette constatation permet de conclure que d'une part, la valeur de ρ_M qui est une donnée thermodynamique ne peut en aucun cas être modifiée par la taille des antennes, mais bien plus, que si l'on raisonne en culture de masse physiquement limitée, cette taille ne peut pas non plus modifier le rendement local ρ .

Le calcul du rendement photochimique maximum ρ_M proprement dit nécessite de s'intéresser à l'étude de la conversion du rayonnement en une autre forme d'énergie par une machine thermodynamique quelconque. Bien que ce problème soit encore aujourd'hui en débat (Badescu, 2000), il semble néanmoins que les trois théories en concurrence ne soient en fait que trois formes d'une même approche différant essentiellement par la façon de définir le système rayonnant et son utilisation (Bejan, 1987 et 1988). S'agissant de la conversion du rayonnement au sein d'un PBR et de l'efficacité optimale du transport des excitations au sein des antennes photosynthétiques, il n'y a pas lieu de s'embarrasser de considérations de ce type, et il est donc logique d'utiliser la relation dite de Jeter, d'ailleurs déjà utilisée de longue date par Duysens (1959). Il s'agit en l'occurrence d'une simple extension de la formule de Carnot dans laquelle on définit une température pour le rayonnement T_R :

$$\rho_M = 1 - \frac{T}{T_R} \quad (\text{IV.2.7})$$

En prenant comme référence idéale le rayonnement du corps noir et en choisissant pour l'intensité spectrique la valeur du point de compensation à la longueur d'onde moyenne considérée (par intégration du spectre d'énergie) I_{C,λ_m} , on obtient par la relation de Planck :

$$T_R = \frac{h n_m c}{k \lambda_m \ln \left[1 + \frac{2 h n_m^2 c^2}{I_{C,\lambda_m} \lambda_m^5} \right]} \quad (\text{IV.2.8})$$

Il est donc possible de calculer le rendement maximum de conversion à partir de la seule connaissance de l'irradiance de compensation G_C pour un micro-organisme donné, et l'on obtient ainsi, tous calculs faits à l'aide des constantes de Planck h , de Boltzmann k , et de l'indice de réfraction du milieu n_m , la valeur :

$$\rho_M = 1 - 52,23 T \lambda_m \ln \left[1 + \frac{2,11 \cdot 10^{-16}}{I_C \lambda_m^4} \right] \quad (\text{IV.2.9})$$

L'obtention de l'intensité I_C à partir de l'irradiance G_C ou du flux q_C suppose bien sûr une hypothèse sur la nature angulaire du champ de radiation et ces grandeurs peuvent donc différer au maximum d'un facteur π . Nous verrons ultérieurement que compte tenu des difficultés expérimentales pour obtenir une densité de flux de compensation, et pour éviter des corrections spectrales, il sera préférable d'utiliser une valeur théorique fournie par la TLPI et indépendante de la longueur d'onde (I'_C en $\mu\text{mol}_{\text{hv}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$). Dans le cas où il s'agit de photosynthèse classique et en prenant par exemple pour *Arthrospira* une température optimale de 308 K et une valeur approximative $I_C \cong 1/\pi \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$ (qui sera affinée ultérieurement), on obtient une valeur pour ρ_M d'environ 0,80 avec une longueur d'onde moyenne de 550 nm, parfaitement compatible avec les résultats obtenus par des analyses beaucoup plus complètes (Paillotin, 1974).

Par ailleurs, l'utilisation de la longueur d'onde maximale de 680 nm dans la relation (IV.2.9) donne $\rho_M = 0,76$ ce qui montre que ce rendement est assez peu sensible au domaine spectral considéré.

3- Approche Thermodynamique Phénoménologique Linéaire des Couplages Cinétique et Énergétique avec le Champ de Rayonnement

Comme nous le rappelions en introduction de ce chapitre, l'établissement d'un modèle de connaissance prédictif des PBR passe inévitablement par la formulation thermodynamique des couplages cinétique et énergétique avec le champ de rayonnement au sein du réacteur. C'est en effet à la fois la seule façon d'accéder *a priori* au calcul du rendement quantique et à la stoechiométrie associée, ainsi qu'à l'efficacité thermodynamique du procédé (diminuant ainsi l'espace paramétrique du modèle), mais cela démontre également l'intérêt théorique considérable que présentent les micro-organismes photosynthétiques dans l'optique d'accéder un jour à une description physique des systèmes vivants. Le but de ce paragraphe est ainsi de démontrer comment, après le choix de l'utilisation d'une relation de représentation pour le rendement photochimique primaire, une importante réification du modèle est possible en utilisant l'outil thermocinétique dans la formulation des couplages.

3.1- Conditions d'Application de la Thermodynamique Linéaire des Processus Irréversibles pour l'Étude des Couplages Métaboliques en Photosynthèse

L'utilisation de la thermodynamique des processus irréversibles pour la modélisation des systèmes biologiques a été largement introduite par l'école de Bruxelles (Prigogine, 1967 ; Glansdorff et Prigogine, 1971 ; Nicolis et Prigogine, 1977) dans le but de montrer la « force créatrice » des réactions biochimiques hors équilibre. Plus récemment, les conditions d'application de la TLPI aux réactions biologiques ont été discutées en détail dans le cadre de métabolismes aérobies conventionnels (bactéries, mitochondries) par Stucki (1978) et Dussap (1988) ; ce dernier auteur ayant en plus repris en profondeur le travail initié par Roels (1983) concernant l'écriture de modèles biochimiquement structurés. Une description encore plus générale des processus (non photosynthétiques) pouvant être traités par l'approche bio-thermocinétique a également été réalisée par Walz (1990). Il est bien évidemment hors de question de reprendre ici en détail les discussions développées dans chacune de ces monographies ; on se contentera d'en résumer les principales conclusions et de préciser dans quelles conditions elles sont applicables au cas de la photosynthèse.

D'une façon générale, de très nombreuses réactions biologiques enzymatiques ont lieu loin de l'équilibre thermodynamique et ne remplissent pas la condition de linéarité $|A| \ll RT$ entre vitesses et affinités. D'autre part, ces réactions font souvent intervenir des étapes autocatalytiques d'activation et d'inhibition des enzymes, des séquences cycliques de réactions et des processus diffusionnels, ce qui devrait rendre leur fonctionnement instable et divergent. En réalité, le choix judicieux d'une échelle de temps pour la description des phénomènes (Dussap, 1988) est à l'origine d'une analyse de stabilité de l'état moyen des réactions métaboliques (Stucki, 1978) qui elle seule permet de conclure sur les possibilités et les champs d'application de la TLPI pour le problème qui nous intéresse. On montre alors que les variables moyennes qui décrivent les systèmes biologiques et qui répondent au critère de stabilité non asymptotique (au sens de Lyapunov) ou faible (Dussap, 1988) satisfont aux relations phénoménologiques linéaires, au moins dans un voisinage de l'état moyen correspondant à l'échelle de temps caractéristique choisie. En conséquence, cet état moyen est stationnaire et est un état stable en moyenne. Il est alors possible d'exprimer les vitesses moyennes \bar{J} en fonction des affinités moyennes \bar{A} à partir de relations linéaires qui satisfont les relations de réciprocité d'Onsager. L'utilisation de la TLPI est donc justifiée pour décrire le fonctionnement moyen de processus éloignés de l'équilibre, instables en valeur instantanée, mais stables en valeur moyenne, et impliquant des structures biologiques traduisant un haut degré d'organisation spatiale (Dussap, 1988). L'échelle de temps caractéristique choisie pour moyenner, et qui

correspond grossièrement à celle qui permet de faire l'hypothèse du régime pseudo permanent sur les principaux intermédiaires du métabolisme (de l'ordre de la minute - Cornet *et al.*, 2003), ne prend donc pas en compte l'étude des mouvements pulsatoires. Ainsi, l'analyse des cinétiques enzymatiques ne sera d'aucune utilité ; seules les lois phénoménologiques linéaires, associées au théorème du minimum de production d'entropie constituent les lois cinétiques applicables en valeurs moyennes.

Dans quelle mesure est-il possible d'étendre les conclusions précédentes, établies pour des conditions aérobies, aux structures membranaires que sont les thylacoïdes, siège de la photosynthèse ? Pour répondre à cette question, il est nécessaire de s'intéresser à deux points spécifiques que nous avons déjà discuté plus haut.

En premier lieu, la prise en compte des aspects spatio-temporels liés au mélangeage et à l'hétérogénéité du champ de radiation dans le réacteur stigmatise à nouveau la discussion sur les temps de relaxation. En effet, il est clair que les modifications environnementales des cellules en terme d'irradiance au sein du réacteur correspondent à des temps caractéristiques de l'hydrodynamique (quelques millisecondes à la seconde) très largement inférieurs à ceux requis pour appliquer la TLPI. Ces derniers correspondent plutôt au temps de mélange (voire plus) des réacteurs de sorte que, comme nous l'avons déjà mentionné, nous ne pourrions attendre que des informations moyennes spatiales par ce type d'approche, le métabolisme énergétique photosynthétique apparaissant gelé par rapport aux variations de son environnement (Cornet *et al.*, 2003), sous réserve comme nous l'avons longuement discuté, que l'on néglige un possible couplage hydrodynamique. L'obtention d'informations moyennes au sein du PBR ne pose cependant à ce stade aucun problème, puisque d'une part l'aspect local a été disjoint de la présente approche par l'introduction d'un rendement photochimique primaire, et d'autre part, les données thermocinétiques attendues sont bien associées à une stoechiométrie moyenne spatiale, seule observable expérimentalement. Nous assimilerons donc dans la suite de ce document les moyennes temporelles précédemment définies (\bar{x}) à des moyennes spatiales ($\langle x \rangle$) sur le réacteur, même si des études hydrodynamiques en cours montrent qu'il peut exister de subtiles différences (Pottier, 2005 ; Pruvost, 2005) sans incidence sur les conclusions de ce travail. Cependant, par acquis de conscience et pour conférer un caractère rigoureux aux équations, nous garderons la notation en moyenne temporelle, mais le lecteur avisé ne devra en aucun cas s'émouvoir lorsque l'évaluation nécessaire de certains termes sera réalisée par une intégration volumique.

En second lieu, il est besoin de revenir sur la notion de partition spatiale, au sein de l'appareil photosynthétique, des rendements de conversion de l'énergie photonique introduite précédemment. En effet, Juretic (1984) qui s'est intéressé à la conversion d'enthalpie libre et à la génération d'entropie dans les systèmes photosynthétiques mentionne qu'il n'est pas possible d'appliquer la TLPI dans ce cas, car d'une part, la linéarité n'est plus vérifiée proche de la saturation, et d'autre part, les relations de réciprocité d'Onsager ne sont plus valides lorsque les photons ne sont pas conservés dans les mécanismes photochimiques primaires. Il propose à la place une approche globale basée sur une généralisation à la photosynthèse de la méthode du diagramme de Hill (1977) qui malheureusement perd totalement le caractère prédictif recherché dans cette présentation. Il est pourtant assez facile de démontrer que l'approche théorique développée dans ce chapitre permet aisément de s'affranchir des deux réserves évoquées par cet auteur. Concernant tout d'abord la saturation de la photosynthèse, la limite évoquée va à l'encontre des calculs de Dussap (1988) réalisés en respiration, dans des conditions de vitesse maximale à saturation par la teneur en oxygène dissous, et attestés par des résultats expérimentaux de la littérature obtenus aussi bien sur des bactéries que sur des mitochondries. Nous verrons de plus ultérieurement (et ceci sera un résultat théorique de notre approche) que la saturation en photosynthèse ne peut exister qu'à l'état transitoire dans un PBR puisqu'elle conduit à des aberrations métaboliques, et qu'elle n'est jamais réalisée en moyenne temporelle dans la plupart des conditions réelles. Enfin, à propos de la non conservation des photons dans le processus de photosynthèse, nous avons déjà répondu à ce problème par l'introduction d'un rendement photochimique primaire, défini à l'échelle locale, et dont la valeur maximale n'est pas calculée par l'utilisation de la TLPI, mais par une approche thermodynamique classique de conversion du rayonnement, reprise d'ailleurs par Juretic (1984). Nous avons sur ce point déjà précisé plus haut que nous n'envisagions d'utiliser la TLPI qu'au niveau du schéma en Z de la photosynthèse qui lui est parfaitement conservatif et donc stoechiométrique. On peut finalement voir ici confortée la partition envisagée dans ce travail, et en conclusion, dans le cadre restreint que nous venons de discuter, il n'existe à notre avis aucune raison valable de rejeter la possibilité d'appliquer la TLPI au cas des membranes photosynthétiques, de la même façon que cela a déjà été réalisé pour la respiration de micro-organismes procaryotes ou eucaryotes (Stucki, 1980 et 1988 ; Dussap, 1988, Stucki, 1991). En couplant les deux aspects, on peut même envisager alors d'utiliser la méthodologie dans le cas encore plus complexe des micro-algues pour lesquelles photosynthèse et respiration coexistent.

3.2- Analyse Phénoménologique Linéaire du Schéma en Z de la Photosynthèse

Les cadres théorique et pratique dans lesquels s'inscrit l'approche que nous allons développer ayant été définis au paragraphe précédent, il convient maintenant de généraliser les résultats préliminaires qui ont été obtenus antérieurement sur l'analyse thermodynamique phénoménologique linéaire du schéma en Z de la photosynthèse (Cornet, 1992 ; Cornet *et al.*, 1998). La démarche qui suit s'appuie très largement sur un grand nombre de résultats théoriques qui ont été obtenus par Dussap (1988) et que nous nous limiterons à rappeler le cas échéant, l'objectif de cette présentation étant uniquement une généralisation de la méthode au cas de la photosynthèse.

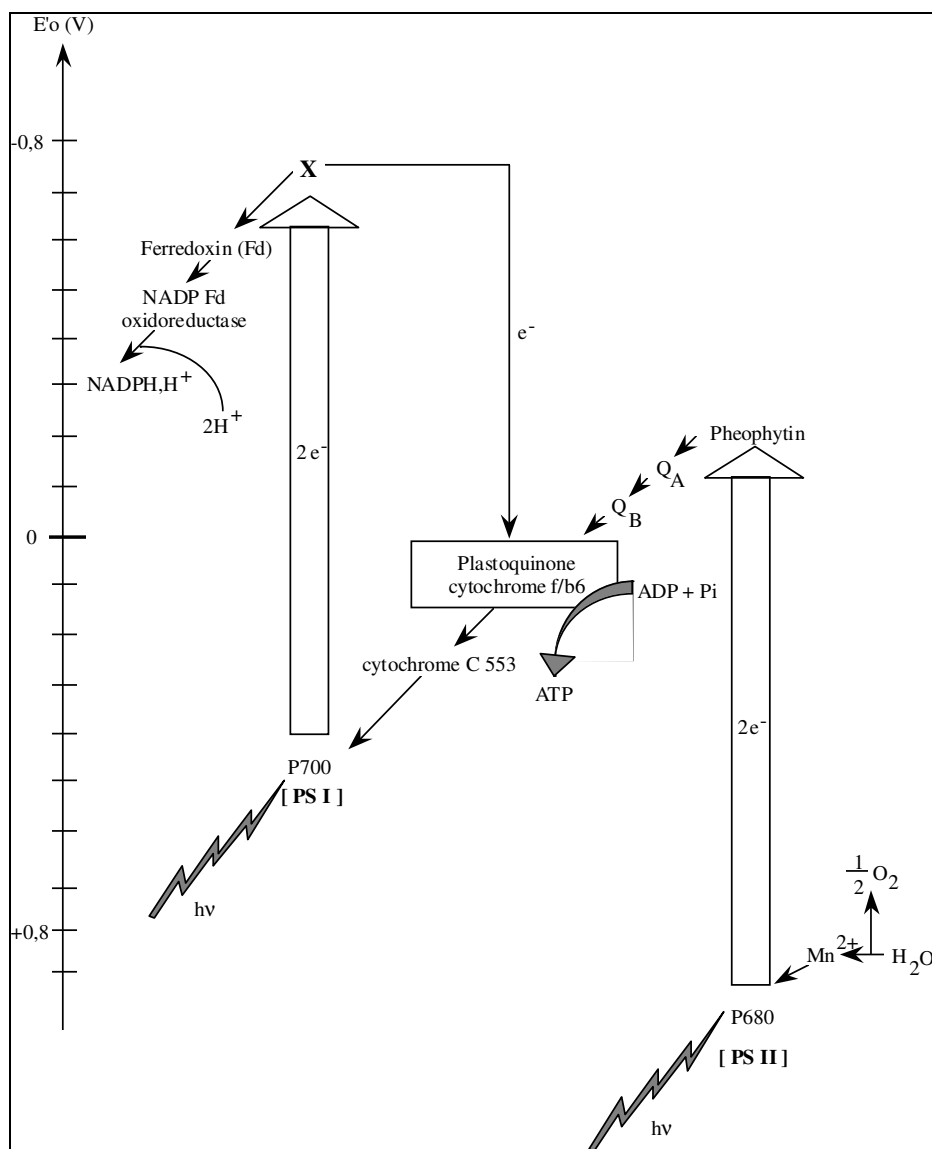


Figure IV.1 : Schéma en Z de la photosynthèse chez les cyanobactéries (d'après Cornet *et al.*, 1998).

3.2.1- Mise en Équations et Résolution du Problème d'Optimisation sous Contrainte

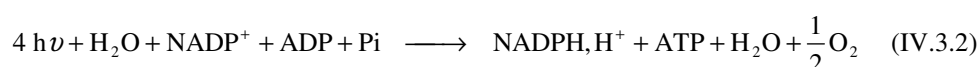
Le schéma en Z de la photosynthèse (figure IV.1), ainsi nommé car il représente les couples redox impliqués dans le transfert photochimique des électrons issus de l'oxydation de l'eau jusqu'à l'accepteur final d'électrons qu'est le cofacteur NADP⁺ sous la forme d'un Z, permet une représentation pratique des processus de photophosphorylation cyclique et acyclique. Par définition, le rapport de la vitesse spécifique de phosphorylation (\bar{J}_{ATP}) sur le rapport de la vitesse spécifique de réduction des cofacteurs (\bar{J}_{NADPH,H^+}), notée par commodité \bar{J}_{COF} , est appelé rapport P/2e⁻ :

$$P_{2e} = \frac{\bar{J}_{ATP}}{\bar{J}_{COF}} \quad (IV.3.1)$$

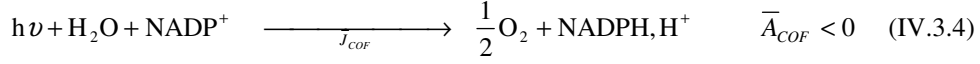
Ce rapport bien connu des biochimistes, et qui est l'équivalent du rapport P/O en respiration, permet de préciser le lien *in vivo* entre la phosphorylation acyclique (conduisant obligatoirement à la réduction du NADP⁺ avec la production associée d'un ATP) et la phosphorylation cyclique (pour laquelle les électrons sont recyclés à partir de l'accepteur X sur le pool des plastoquinones permettant la création d'un gradient de protons transmembranaire supplémentaire). Ce mécanisme a été originellement proposé car il apparaissait impossible de synthétiser des constituants cellulaires avec un rapport P/2e⁻ égal à 1 comme l'impose la stoechiométrie de la photophosphorylation acyclique seule. En effet, nous avons déjà vu au paragraphe 1 que ces synthèses demandaient des ratios largement supérieurs à 1 ; la gamme par exemple chez *Arthrospira platensis* s'échelonnant entre 1,13 pour les lipides et 1,98 pour l'EPS (Cornet *et al.*, 1998). Depuis lors, les constituants membranaires des thylacoïdes et les transporteurs d'électrons ont été identifiés et leur architecture spatiale précisée, de sorte que la biochimie de l'appareil photosynthétique correspondant au schéma en Z est aujourd'hui assez bien connue. Il apparaît ainsi d'ores et déjà évident sur la figure IV.1 que la connaissance du rapport P/2e⁻ *in vivo*, dans les conditions de limitations imposées aux micro-organismes dans le réacteur, permet consécutivement de déterminer le nombre de photons réellement impliqués dans la synthèse d'une mole de cofacteur réduit, toujours stoechiométrique de la biomasse produite.

3.2.1.1- Formulation Générale du Problème et Conditions non Adaptatives

D'après le schéma en Z, la photophosphorylation acyclique se résume à la réaction stoechiométrique suivante :



qui permet de retrouver le résultat connu du bilan théorique de la photosynthèse liant la production d'une mole d'oxygène à la synthèse de deux moles de cofacteurs réduits et à la consommation de 8 quanta. Cette représentation, nous l'avons dit, ne peut pas correspondre aux conditions réelles de fonctionnement du schéma en Z, puisque le métabolisme cellulaire requiert la production d'un supplément d'ATP par la voie cyclique. Néanmoins, si les bases moléculaire et biochimique de cette seconde voie ont maintenant été identifiées, ce n'est pas du tout le cas du mécanisme réel, de sa cinétique, et encore moins de sa régulation. Cette constatation laisse donc la place à un traitement phénoménologique de la photosynthèse qui apparaît aujourd'hui comme la seule voie quantitative possible, laissant espérer une réduction de l'espace paramétrique du modèle (Cornet et Dussap, 2005). Cette approche amène à considérer que la réaction (IV.3.2) est la somme de deux réactions couplées ; la première étant responsable de la synthèse de l'ATP, la seconde de la photolyse de l'eau, et qui peuvent s'écrire de la façon suivante :



Insistons encore une fois sur le fait que cette partition, dont la somme restaure l'éq. (IV.3.2), ne correspond à aucun mécanisme clairement établi, mais traduit l'approche thermodynamique phénoménologique qui distingue entre la synthèse d'ATP et la réduction des cofacteurs. Dans la mesure où, pour que le couplage soit possible, la première réaction doit être exergonique (affinité positive) et la deuxième endergonique (affinité négative), il est possible de montrer que cette partition est unique. En effet, le calcul des affinités chimiques des deux réactions s'exprime à partir de leur définition qui a déjà été donnée aux chapitres 1 et 3 (voir éq. I.3.71) :

$$\begin{aligned} \bar{A}_{ATP} &= 3h\nu + \tilde{\mu}_{ADP} + \tilde{\mu}_{Pi} - \tilde{\mu}_{ATP} - \tilde{\mu}_{H_2O} \\ \bar{A}_{COF} &= h\nu + \tilde{\mu}_{H_2O} + \tilde{\mu}_{NADP^+} - \tilde{\mu}_{NADPH} - \tilde{\mu}_{H^+} - \frac{1}{2}\tilde{\mu}_{O_2} \end{aligned} \quad (\text{IV.3.5})$$

où les $\tilde{\mu}_i$ désignent les potentiels chimiques des composés dans les conditions locales des réactions. Dans la mesure où nous nous proposons d'étudier le fonctionnement global du système de photophosphorylation, les affinités doivent être des affinités résultantes, c'est-à-dire que les potentiels chimiques devront se référer aux conditions cytoplasmiques (Dussap, 1988). Ainsi, si l'on dispose de modèles thermodynamiques prédictifs, tels que développés au laboratoire (Achard, 1992 ; Catté, 1994 ; Ould-Moulaye, 1998), pour les constituants d'intérêt biologiques en conditions non idéales, il est possible d'estimer les potentiels chimiques, et par suite les affinités. En considérant qu'une mole de photons d'énergie minimale requise ($\lambda = 680 \text{ nm}$) pour donner lieu au processus de photosynthèse correspond à l'énergie libre maximale théorique $h\nu_{th} = 175,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (sans dissipation pour le schéma en Z seul), on obtient, tous calculs faits (Cornet *et al.*, 1998) :

$$\begin{aligned} \bar{A}_{ATP,th} &= 3h\nu_{th} - 32,5 = 495,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ \bar{A}_{COF,th} &= h\nu_{th} - 216,3 = -40,4 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{IV.3.6})$$

ce qui confirme bien le choix de la partition retenue pour avoir une affinité \bar{A}_{COF} négative, traduisant ainsi que l'énergie d'un quantum n'est pas suffisante pour compenser le potentiel redox entre l'eau et le NADP^+ . Cette représentation phénoménologique de la photosynthèse fournit donc les bases à l'étude du couplage entre les deux vitesses spécifiques \bar{J}_{ATP} et \bar{J}_{COF} , comme un processus de transduction d'énergie libre entre une réaction endergonique et une réaction exergonique, et dont l'estimation de l'efficacité doit à son tour fixer le ratio des vitesses $P/2e^-$ ainsi que les efficacités thermodynamiques en termes de photons efficaces $h\nu_{eff}$ et de puissance chimique générée.

L'utilisation de la TLPI permet alors de donner les expressions des vitesses spécifiques sous forme exploitable, en particulier la vitesse spécifique de production d'entropie $\bar{\sigma}_s$. Cette dernière qui n'est autre que la fonction de dissipation spécifique est obtenue en multipliant l'expression démontrée en fin de chapitre 3 (eq. III.5.21) par la température (de façon à s'en affranchir dans la suite des calculs, considérant le système comme isotherme, ce qui revient à confondre énergie libre de Gibbs et exergie) et en la divisant par la concentration massique en biomasse totale C_X :

$$\bar{\sigma}_s = \frac{T\bar{\sigma}}{C_X} = \bar{\mathcal{A}} + \sum_{j=1}^r \bar{J}_j \bar{A}_j = \bar{\mathcal{A}} + \bar{J}_{ATP} \bar{A}_{ATP} + \bar{J}_{COF} \bar{A}_{COF} \geq 0 \quad (\text{IV.3.7})$$

La variable $\bar{\mathcal{A}} = \langle \mathcal{A} \rangle / C_X$ apparaissant dans cette expression est bien sûr la vitesse volumétrique moyenne spécifique d'absorption de l'énergie radiante, qui peut être calculée à partir des différentes méthodes présentées et discutées au chapitre 3 (paragraphe 5) ; les termes $\bar{J}_j \bar{A}_j$ représentent les puissances chimiques. Rappelons ici que cette écriture en moyennes temporelles de la fonction de dissipation n'est pas triviale et qu'elle résulte d'une analyse de stabilité de l'état moyen (Dussap, 1988). De même, la TLPI stipule que les vitesses spécifiques

moyennes \bar{J}_{ATP} et \bar{J}_{COF} ($\bar{J}_j = \langle r'_j \rangle / C_x$) peuvent s'exprimer comme des fonctions multilinéaires des affinités chimiques à partir des coefficients phénoménologiques sous la forme :

$$\bar{J}_{ATP} = L_{AA} \bar{A}_{ATP} + L_{AC} \bar{A}_{COF} \quad (\text{IV.3.8})$$

$$\bar{J}_{COF} = L_{AC} \bar{A}_{ATP} + L_{CC} \bar{A}_{COF} \quad (\text{IV.3.9})$$

dans laquelle nous avons introduit les relations de réciprocité d'Onsager.

Le traitement théorique des relations (IV.3.7-9) nécessite une normalisation (Stucki, 1980 ; Dussap 1988) qui doit éviter le calcul des coefficients phénoménologiques, conduisant aux définitions du coefficient de couplage :

$$q = \frac{L_{AC}}{\sqrt{L_{AA} L_{CC}}} \quad (\text{IV.3.10})$$

du coefficient stoechiométrique phénoménologique :

$$\chi = \sqrt{\frac{L_{CC}}{L_{AA}}} \quad (\text{IV.3.11})$$

et du rapport des forces généralisées ($x < 0$) :

$$x = \chi \frac{\bar{A}_{COF}}{\bar{A}_{ATP}} \quad (\text{IV.3.12})$$

Ces variables sans dimension permettent de réécrire les équations (IV.3.8-9) sous la forme judicieuse recherchée :

$$\bar{J}_{ATP} = L_{AA} \bar{A}_{ATP} (1 + qx) \quad (\text{IV.3.13})$$

$$\bar{J}_{COF} = \chi L_{AA} \bar{A}_{ATP} (q + x) \quad (\text{IV.3.14})$$

donnant accès aux puissances chimiques :

$$\bar{J}_{ATP} \bar{A}_{ATP} = L_{AA} \bar{A}_{ATP}^2 (1 + qx) \quad (\text{IV.3.15})$$

$$\bar{J}_{COF} \bar{A}_{COF} = L_{AA} \bar{A}_{ATP}^2 x (q + x) \quad (\text{IV.3.16})$$

et par suite à la fonction de dissipation (éq. IV.3.7) :

$$\bar{\sigma}_s = \bar{\mathfrak{A}} + L_{AA} \bar{A}_{ATP}^2 (1 + 2qx + x^2) \quad (\text{IV.3.17})$$

Enfin, on peut également en déduire l'expression du rapport des vitesses $P/2e^-$ qui va permettre de formuler le couplage cinétique (et stoechiométrique) :

$$P_{2e^-} = \frac{1 + qx}{\chi (q + x)} \quad (\text{IV.3.18})$$

Cette approche quantitative de la photosynthèse donne également des informations précieuses pour le couplage énergétique puisqu'il est possible de définir deux efficacités thermodynamiques (ou rendements exergetiques) pour le schéma en Z. La première concerne l'efficacité d'utilisation des photons et s'exprime à partir du rapport des forces généralisées et de l'éq. (IV.3.6) par :

$$\eta_{hv} = \frac{h\nu_{eff}}{h\nu_{th}} = \frac{32,5x - 216,3\chi}{175,9(3x - \chi)} \quad (\text{IV.3.19})$$

Cette efficacité qui décroît continûment dans le domaine d'intérêt est théoriquement maximale et égale à un pour :

$$x = -0,0816 \chi \quad (\text{IV.3.20})$$

La deuxième concerne l'efficacité du couplage lui-même, c'est-à-dire le rapport des puissances chimiques résultantes sur les puissance chimiques introduites :

$$\eta_z = \frac{-\bar{J}_{COF} \bar{A}_{COF}}{\bar{J}_{ATP} \bar{A}_{ATP}} = \frac{-x(q+x)}{1+qx} \quad (\text{IV.3.21})$$

qui passe par un optimum $(\partial \eta / \partial x)|_q$:

$$(\eta_z)_{opt} = \left(\frac{q}{1 + \sqrt{1 - q^2}} \right)^2 \quad (\text{IV.3.22})$$

A ce stade, tout le problème consiste donc en la détermination *a priori* des coefficients χ , q et x de façon à pouvoir exploiter les relations précédentes en fonctions des contraintes extérieures appliquées au métabolisme au sein du PBR. Comme nous l'avons déjà expliqué (Cornet *et al.*, 1998), cette détermination peut se faire en deux étapes.

Dans un premier temps, on considère que le processus de production d'ATP est établi et on analyse son fonctionnement. Les coefficients phénoménologiques sont alors fixés et L_{AA} , χ et q sont des constantes. Ainsi, l'utilisation du théorème du minimum de production d'entropie doit permettre de déterminer les affinités en fonction des coefficients, ou autrement dit en terme de variables réduites, de calculer x en fonction de χ et q . La recherche du minimum sous contrainte et la formulation de cette dernière demeurent des points clé dans la résolution du problème posé et seront développées au paragraphe suivant.

La deuxième étape concerne la détermination des coefficients χ et q eux-mêmes. Il est alors impossible de répéter la démarche précédente car les coefficients phénoménologiques dépendent des conditions en vigueur lors de la formation du thylacoïde et/ou du système enzymatique et non pas des conditions instantanées. On démontre alors (Dussap, 1988) qu'il existe deux conditions non adaptatives qui interviennent uniquement à la formation de la cellule. La première condition s'écrit :

$$\chi = v_{COF-ATP} q \quad (\text{IV.3.23})$$

Elle est directement exploitable puisqu'elle relie le coefficient stoechiométrique pour la photophosphorylation au coefficient stoechiométrique phénoménologique, ce dernier apparaissant inférieur au coefficient intrinsèque $v_{COF-ATP}$ lorsque le couplage est imparfait ($q < 1$). Ce coefficient stoechiométrique est aisément déterminé à partir du schéma en Z qui montre qu'une mole de NADP^+ est réduite par mole d'ATP produite, soit $v_{COF-ATP} = 1$ et (IV.3.23) devient :

$$\boxed{\chi = q} \quad (\text{IV.3.24})$$

La deuxième condition peut être utilisée pour l'estimation de la valeur de q . En effet, d'après Stucki (1988), le coefficient de couplage peut prendre différentes valeurs en fonction de la régulation métabolique choisie par la cellule mise sous contraintes. Ces valeurs peuvent être obtenues en recherchant l'extremum de la super fonction (valable uniquement pour la valeur de x correspondant aux conditions optimales) :

$$\Gamma = \tan^n \left(\frac{\theta}{2} \right) \cos \theta \quad \xi \quad (\text{IV.3.25})$$

$$\theta = \sin^{-1}(q)$$

dans laquelle on donne successivement des valeurs discrètes à n correspondant à des situations physiologiques optimales. Les différentes possibilités proposées (Stucki, 1980 et 1988) sont résumées dans le tableau IV.2 après avoir été adaptées au cas de la photosynthèse.

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
Variable optimisée	Vitesse de production d'ATP \bar{J}_{ATP}	Puissance chimique de production d'ATP $\bar{J}_{ATP} \bar{A}_{ATP}$	Vitesse de production d'ATP économique $\bar{J}_{ATP} \eta_Z$	Puissance chimique de production d'ATP économique $\bar{J}_{ATP} \bar{A}_{ATP} \eta_Z$
Terme constant ξ de la super fonction	$L_{AA} \bar{A}_{ATP}$	$L_{AA} \bar{A}_{ATP}^2$	$L_{AA} \bar{A}_{ATP}$	$L_{AA} \bar{A}_{ATP}^2$
Coefficient de couplage q ($d\Gamma/dq = 0$)	$\sqrt{\frac{2}{\sqrt{5}+1}} = \mathbf{0,786}$	$\sqrt{2(\sqrt{2}-1)} = \mathbf{0,910}$	$\sqrt{\frac{3(\sqrt{13}-3)}{2}} = \mathbf{0,953}$	$2\sqrt{(\sqrt{5}-2)} = \mathbf{0,972}$
Efficacité du couplage (ég. IV.3.22)	0,236	0,414	0,535	0,618

Tableau IV.2 : Différentes optimisations possibles à l'échelle de structures cellulaires permettant une transduction d'énergie libre. Pour chaque type, les conditions physiologiques à l'optimum sont précisées et le coefficient de couplage q calculé (d'après Stucki, 1980 et 1988 ; adapté à la photosynthèse par l'auteur).

Les deux premières optimisations ($n = 1$ et 2) correspondent à des fonctionnements optimaux en vitesse ou en puissance chimique ; elles ont été observées expérimentalement dans le cas de transport actif de Na^+ ($n = 1$; Stucki, 1988) et dans le cas de mitochondries isolées ou de micro-organismes procaryotes ($n = 2$; Dussap, 1988). On obtient les deux dernières optimisations ($n = 3$ et 4) lorsque le système adopte un double objectif de fonctionnement optimal à coût énergétique minimum ; ces cas ont été observés expérimentalement (Soboll et Stucki, 1985) dans des cellules de foie de rat en fonctionnement normal ($n = 4$) ou après privation ($n = 3$).

Parmi ces différentes possibilités, Dussap (1988) revient sur la notion de condition non adaptative et introduit une définition du fonctionnement optimal qui résulterait de l'application de conditions non limitantes associées au théorème du minimum de production d'entropie. Il conclut alors que l'état thermodynamique de fonctionnement optimal correspond à l'état qui rend optimales les puissances chimiques résultantes soit sous forme de différentielles totales :

$$d(\bar{J}_{ATP} \bar{A}_{ATP}) = 0 \quad ; \quad d(\bar{J}_{COF} \bar{A}_{COF}) = 0 \quad (\text{IV.3.26})$$

En suivant ces recommandations, nous considérerons donc dans la suite de ce travail que le coefficient de couplage qui s'applique dans le cas de la photophosphorylation au sein des thylacoïdes correspond aux conditions (IV.3.26), c'est-à-dire au cas $n = 2$ conduisant à la valeur :

$$q = \sqrt{2(\sqrt{2}-1)} = 0,910 \quad (\text{IV.3.27})$$

Cette valeur est également obtenue par Dussap (1988) à partir des conditions non adaptatives (IV.3.26) et utilisée dans le cas de la phosphorylation oxydative de micro-organismes procaryotes. Notons toutefois que d'autres valeurs du coefficient de couplage peuvent être obtenues par l'écriture de conditions non adaptatives différentes, comme le propose par exemple Dussap (1988) pour le couplage entre hydrolyse d'ATP et synthèse des constituants cellulaires.

3.2.1.2- Utilisation du Théorème du Minimum de Production d'Entropie et Conditions Adaptatives

L'obtention du rapport des forces généralisées x est le dernier coefficient à déterminer pour avoir une formulation phénoménologique linéaire complète de la photophosphorylation *a priori*. Comme nous l'avons déjà mentionné, la valeur de ce coefficient qui résulte d'une adaptation à des contraintes environnementales dépend fortement des conditions imposées aux cellules dans le réacteur. Les conditions adaptatives qui correspondent aux contraintes que le milieu extérieur exerce sur le système devront être formulées pour chaque cas envisagé ; elles conduisent alors au calcul prédictif du coefficient x en utilisant le théorème du minimum de production d'entropie appliqué au schéma en Z (Cornet et Dussap, 2005). Celui-ci stipule (Glansdorff et Prigogine, 1971)

qu'en régime permanent, l'état stationnaire d'un système qui obéit à la formulation linéaire, est caractérisé par un principe variationnel d'après lequel la fonction de dissipation atteint sa valeur minimum, toujours positive, compatible avec les contraintes exercées par le milieu extérieur. Autrement dit, le théorème du minimum de production d'entropie, qui concerne les relations phénoménologiques linéaires, traduit que la fonction de dissipation spécifique est une différentielle totale, soit, avec nos notations :

$$d\bar{\sigma}_s = 0 \quad (\text{IV.3.28})$$

Sous une forme plus explicite, il s'agit donc de trouver les minima de la fonction de dissipation spécifique $\bar{\sigma}_s$, ce qui revient à résoudre le système :

$$\left(\frac{\partial \bar{\sigma}_s}{\partial \bar{A}_j} \right)_{\bar{A}_k} = 0 \quad , \quad (k \neq j) \quad (\text{IV.3.29})$$

Ces relations doivent ainsi fournir les valeurs des affinités \bar{A}_j pour lesquelles la vitesse de production spécifique d'entropie est minimale. Bien entendu, la recherche de ce minimum s'effectue sous contraintes (Dussap, 1988 ; Cornet *et al.*, 1998 ; Cornet et Dussap, 2005), c'est-à-dire que les affinités sont liées par des relations qui doivent être établies avant de procéder à la minimisation de la fonction de dissipation. Ce problème variationnel classique dans de nombreux domaines de la physique se résout en introduisant les multiplicateurs de Lagrange λ_k (Basdevant, 2005). On montre en effet que si $\bar{g}(\bar{A}_1, \bar{A}_2, \dots, \bar{A}_r) = 0$ exprime une contrainte imposée par le milieu extérieur au système, il est judicieux de définir la fonction lagrangienne :

$$\bar{L} = \bar{\sigma}_s - \lambda \bar{g} \quad (\text{IV.3.30})$$

dans laquelle le multiplicateur de Lagrange λ est constant. Le système (IV.3.29) devient alors équivalent à la résolution du système :

$$\left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial \bar{A}_j} \right)_{\bar{A}_k} = 0 \quad , \quad (k \neq j) \quad (\text{IV.3.31})$$

Cette approche se généralise bien sûr au cas où il existe plusieurs contraintes en définissant une nouvelle fonction :

$$\bar{L} = \bar{\sigma}_s - \sum_k \lambda_k \bar{g}_k \quad (\text{IV.3.32})$$

D'une façon générale, la formulation des contraintes \bar{g}_k au sein du réacteur demeure une étape délicate de la méthode. Cependant de très nombreux cas pratiques peuvent être envisagés par cette approche comme le transport actif membranaire (Nicolis, 2005), ou bien, dans le cas de PBR, l'étude de limitations minérales (Cornet, 1992) ainsi que l'étude de la limitation par le transfert entre phases, couplée à un mécanisme de concentration intracellulaire de bicarbonate ATP dépendant. Dans la suite de ce travail tel qu'il a été préalablement défini, nous ne nous intéresserons malgré tout qu'exclusivement au cas de la limitation par le transfert de rayonnement.

Il est donc nécessaire de définir une (ou plusieurs) contrainte externe $\bar{g}(x, q, \chi)$ qui est imposée au métabolisme photosynthétique à l'intérieur du PBR et dont on pourra déduire les informations cinétique et énergétique recherchées par l'optimisation (IV.3.31). Avant d'envisager le cas général, nous allons traiter deux cas extrêmes, qui traduisent des comportements adaptatifs limite pour le schéma en Z, et dont la signification plus précise sera discutée au paragraphe suivant.

Considérons tout d'abord le cas d'un fonctionnement en conditions optimales. Nous venons de voir que ce cas correspondait en réalité à un fonctionnement en non limitation par la vitesse de transfert du rayonnement dans le PBR, soit à la saturation de la photosynthèse à vitesse maximale. Dans ce cas, les conditions (IV.3.26) s'appliquent, c'est-à-dire que l'on peut considérer que la puissance chimique $\bar{J}_{ATP} \bar{A}_{ATP}$ est constante, fixée de façon complètement indépendante des caractéristiques du système de conversion de l'énergie lumineuse. L'équation (IV.3.15) permet donc d'écrire la contrainte et par suite la fonction lagrangienne sous la forme :

$$\bar{L} = \bar{\mathfrak{A}} + L_{AA} \bar{A}_{ATP}^2 (1 + 2qx + x^2) - \lambda L_{AA} \bar{A}_{ATP}^2 (1 + qx) \quad (\text{IV.3.33})$$

dans laquelle bien sûr $\bar{\mathcal{A}}$ est une constante indépendante du problème. L'application du théorème du minimum de production d'entropie conduit alors au système de deux équations à deux inconnues (IV.3.31) :

$$\left(\frac{\partial \bar{\mathcal{L}}}{\partial \bar{A}_{ATP}} \right)_{|x} = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial \bar{\mathcal{L}}}{\partial x} \right)_{|\bar{A}_{ATP}} = 0 \quad (\text{IV.3.34})$$

qui donne la valeur du rapport des forces généralisées, une fois calculé le multiplicateur de Lagrange :

$$x = \frac{\sqrt{1-q^2} - 1}{q} = -0,643 \quad (\text{IV.3.35})$$

en considérant la valeur retenue du coefficient de couplage (éq. IV.3.27).

À l'opposé, lorsque le transfert de rayonnement est le processus limitant, la contrainte concerne cette fois-ci la vitesse spécifique \bar{J}_{ATP} qui apparaît imposée au métabolisme, ce qui conduit à l'écriture de la fonction $\bar{\mathcal{L}}$ sous la forme :

$$\bar{\mathcal{L}} = \bar{\mathcal{A}} + L_{AA} \bar{A}_{ATP}^2 (1 + 2qx + x^2) - \lambda L_{AA} \bar{A}_{ATP} (1 + qx) \quad (\text{IV.3.36})$$

La même optimisation que précédemment fournit alors la valeur de x dans ce cas de limitation :

$$x = 0 \quad (\text{IV.3.37})$$

Précisons à ce stade que les notions de saturation et de limitation définissant les deux valeurs extrêmes du rapport des forces généralisées que nous venons d'établir indépendamment de toute considération sur le champ de radiation, ne correspondent pas pour le moment à des situations physiques et physiologiques clairement établies au sein du PBR. Celles-ci seront précisées dans l'exploitation des couplages que nous aborderons au paragraphe suivant, après avoir tenté une généralisation des approches précédentes à toute situation de fonctionnement d'un PBR.

Il est en effet maintenant nécessaire de rechercher une expression générale de la contrainte \bar{g} qui ne s'adresse pas à des états limite mais qui corresponde à une situation réelle, liée à un champ de radiation donné, au sein du réacteur, sous la forme $\bar{g}(x, q, \beta[G'(\lambda, \bar{r})])$ qui tient compte de l'éq. (IV.3.24). Notons que, comme dans le cas de la généralisation de la phosphorylation oxydative à une concentration quelconque en oxygène dissous (Dussap, 1988), une nouvelle variable irradiance locale $[G'(\lambda, \bar{r})]$ apparaît, liée au champ de radiation qui représente à lui seul la contrainte physique imposée au métabolisme dans le cas qui nous intéresse. De la même façon que pour la limitation physique par le transfert d'oxygène où le coefficient volumétrique de transfert et la solubilité imposent une vitesse au micro-organisme avec comme seule variable résultante la concentration en oxygène dissous, la densité de flux incidente, la surface spécifique éclairée et la concentration en micro-organismes conduisent soit à un régime cinétique, soit à un régime de limitation physique stricte, avec comme seule conséquence, la modification du champ de radiation moyen au sein du réacteur. Cependant, l'analogie s'arrête à ce stade, car s'il est possible pour la phosphorylation oxydative, d'utiliser le fait que \bar{A}_{COF} est une constante pour formuler la contrainte générale, ce n'est jamais le cas de la photophosphorylation comme le montrent les résultats obtenus sur les états limite, notamment concernant \bar{A}_{ATP} (Cornet *et al.*, 1998).

Le problème se traite donc différemment et ne doit pas faire intervenir de variable indépendante supplémentaire dans le processus d'optimisation (ni donc de nouvelle équation de bilan), mais seulement une fonction de l'irradiance locale $\beta[G'(\lambda, \bar{r})]$ qui, comprise entre 0 et 1 traduit l'intensité de la limitation physique entre $\bar{J}_{ATP} = 0$ et $\bar{J}_{ATP} = (\bar{J}_{ATP})_{\max}$. Cette fonction est obligatoirement une moyenne temporelle qui regroupe le seul terme variable mettant en jeu le champ d'irradiance pour le calcul des vitesses locales dans le réacteur. Il est donc aisé, à partir des relations donnant accès aux vitesses via les rendements quantique et photochimique (éqs. IV.1.1-2 avec I.4.52 et IV.2.5) de définir cette fonction qui prend la forme :

$$\bar{\beta} = \frac{1}{V_t} \iiint_{V_t} \frac{G'(\bar{r})}{K' + G'(\bar{r})} dV \quad (\text{IV.3.38})$$

où V_ℓ correspond au volume éclairé efficace au sein du réacteur, c'est-à-dire à tout le volume dans lequel règne une irradiance supérieure à la valeur d'irradiance du point de compensation de la photosynthèse G_C' (valeur d'irradiance pour laquelle les vitesses de production et de consommation d'O₂ s'équilibrent correspondant à une vitesse nette nulle). Cette relation, qui met en jeu des irradiances moyennes spectrales, suppose donc, soit une intégration préalable en longueur d'onde, soit une approche moyenne directe tel que cela a été décrit au chapitre précédent. D'autre part, dans la mesure où sa forme hyperbolique est liée à une diminution du rendement photochimique primaire par perte d'efficacité des transferts d'excitation au sein des UPS, cette relation peut sembler contredire notre discussion initiale sur les conditions d'application de la TLPI en réintroduisant insidieusement un phénomène non conservatif pour les photons. En réalité, il n'en est rien puisqu'il s'agit ici de traduire la contrainte physique extérieure imposée au métabolisme ; celle-ci étant bien liée uniquement au transfert de rayonnement et à son couplage avec les vitesses spécifiques sous la forme de l'éq. (IV.3.38) qui fait apparaître une limitation physique stricte dans le sens où $\bar{\beta}$ ne dépend (pour une concentration en biomasse donnée) que de la géométrie du réacteur et de son système d'éclairage, ainsi que de la densité de flux incidente q'_∞ .

Finalement, la généralisation des deux cas limite précédents conduit à l'écriture d'une fonction lagrangienne qui doit être soumise à la même optimisation (eq. IV.3.34), mais en considérant vitesses et affinités variables, et en introduisant une contrainte généralisée à l'aide de $\bar{\beta}$. Le résultat du calcul fournit alors l'expression suivante :

$$1 + 2qx + x^2 - \frac{(q+x)}{q}(1+qx)(1+\bar{\beta}) = 0 \quad (\text{IV.3.39})$$

qui, de façon remarquable, revêt la même forme générale que celle établie par Dussap (1988) avec une optimisation différente pour une limitation physique par le transfert d'oxygène, et donne accès à la valeur généralisée du rapport des forces x :

$$\boxed{\begin{aligned} x &= \frac{-[1 - q^2 + \bar{\beta}(1 + q^2)] + \sqrt{\Delta}}{2\bar{\beta}q} \\ \Delta &= [1 - q^2 + \bar{\beta}(1 + q^2)]^2 - 4\bar{\beta}^2 q^2 \end{aligned}} \quad (\text{IV.3.40})$$

Il est alors facile de vérifier que les deux cas limite peuvent être retrouvés en faisant simplement $\bar{\beta} = 0$ pour la limitation, et $\bar{\beta} = 1$ pour la saturation. En réalité, la valeur de $\bar{\beta}$ dépend fortement des caractéristiques du champ de rayonnement dans le réacteur. Si la concentration en biomasse est faible ou si la densité de flux incidente est élevée, l'intégrale (IV.3.38) s'effectue sur tout le volume du réacteur ($V_\ell = V_T$) qui fonctionne alors en régime cinétique (la vitesse dépend de la concentration) ; a contrario, si la concentration est élevée ou la densité de flux incidente faible, le volume éclairé V_ℓ est inférieur au volume total V_T , et le réacteur fonctionne en limitation physique avec une valeur constante de $\bar{\beta}$ qui la caractérise. Ces deux cas peuvent être appréhendés plus simplement en utilisant une approximation monodimensionnelle pour le calcul de $\bar{\beta}$. A partir des relations analytiques établies au chapitre 3 donnant le profil d'irradiance dans un réacteur rectangulaire illuminé d'un côté par la méthode à deux flux (eqs. III.2.16 et III.2.25), il est possible d'obtenir une expression analytique de la fonction $\bar{\beta}$, valable dans toutes les conditions (voir appendice IV.2). Mieux encore, on peut montrer que l'approximation du profil d'irradiance dans cette géométrie proposée par Cornet *et al.* (1992) conduit, via l'intégrale (IV.3.38), à une relation approchée fort simple de $\bar{\beta}$ qui reste pourtant confondue avec la solution exacte lorsque l'on fait varier la densité de flux incidente. Dans le cas du régime cinétique, en définissant la transmission ($T = G'_L/q'_\infty = q'_L/q'_\infty$) par rapport à la densité de flux incidente q'_∞ qui représente la part du rayonnement qui n'est pas utilisé dans le réacteur ; on obtient aisément l'expression suivante de l'intégrale (voir appendice IV.2) :

$$\bar{\beta} = \frac{\ln \left[\frac{1 + \frac{n+2}{n+1} \frac{q'_\infty}{K'}}{1 + \frac{n+2}{n+1} \frac{q'_\infty T}{K'}} \right]}{\ln \left(\frac{1}{T} \right)} \quad (\text{IV.3.41})$$

dans laquelle on prendra le degré de collimation $n = 0$ pour un champ de radiation diffus isotrope, et $n = \infty$, pour un champ de radiation collimaté. Ce résultat montre bien que $\bar{\beta}$ dépend dans ce cas de la transmission T , donc de la concentration en biomasse, toutes choses égales par ailleurs. Dans le cas de la limitation physique, la transmission est nulle, et l'intégrale ne se fait plus sur V_T , mais sur le volume éclairé V_ℓ , ce dernier étant défini au point de compensation de la photosynthèse G_C' . En remplaçant simplement la valeur de la transmission par la constante $T = G_C' / \frac{n+2}{n+1} q_\odot'$ dans ce cas, on obtient la nouvelle valeur de $\bar{\beta}$ valable en limitation physique :

$$\bar{\beta} = \frac{\ln \left[\frac{1 + \frac{n+2}{n+1} \frac{q_\odot'}{K'}}{1 + \frac{G_C'}{K'}} \right]}{\ln \left(\frac{\frac{n+2}{n+1} q_\odot'}{G_C'} \right)} \quad (\text{IV.3.42})$$

On vérifie bien alors comme annoncé que $\bar{\beta}$ prend une valeur constante qui ne dépend que de la densité de flux incidente et des deux paramètres caractérisant un micro-organisme donné K' et G_C' . La relation (IV.3.42), innocemment obtenue, a une portée beaucoup plus grande que le cadre restreint qui a servi à l'établir ; on peut en effet démontrer que dans de très nombreux cas pratiques, elle se généralise, en limitation physique, à toutes les géométries monodimensionnelles qui ont été traitées au chapitre 3, y compris en coordonnées curvilignes (voir l'appendice IV.2 qui fournit des valeurs analytiques plus générales dans ce cas). Dans toutes les autres conditions de géométries ou d'irradiation, il est bien sûr nécessaire de recourir à une intégration numérique de $\bar{\beta}$ à partir du champ de rayonnement calculé, mais l'éq. (IV.3.42) constitue, malgré tout, une excellente approximation (encore une fois, q_\odot' est bien sûr généralement une moyenne de surface, bien que nous n'ayons pas introduit de notation spécifique). Cette relation représente en effet un état limite vers lequel convergent toutes les situations de limitation physique ; pour une incidence diffuse ou collimatée, sa valeur maximale dans la nature (correspondant à une densité de flux pour l'irradiation solaire maximale) est d'environ $1/2$, démontrant que la photosynthèse s'est développée avec un fonctionnement optimal très inférieur à la saturation. Nous reviendrons ultérieurement sur les implications métaboliques et philosophiques qu'engendre ce résultat, remarquable dans sa simplicité.

Les résultats que nous venons d'obtenir dans ce paragraphe conduisent finalement aux valeurs numériques des trois coefficients normalisés χ , q et x en fonction de la contrainte physique $\bar{\beta}$ imposée par le champ de radiation au fonctionnement du schéma en Z de la photosynthèse. Leur grande généralité confère à l'approche proposée une universalité qui dépasse de très loin l'étude d'un micro-organisme particulier, puisqu'elle débouche sur une analyse thermodynamique prédictive de la photosynthèse, valable aussi bien pour des membranes de thylacoïdes (cyanobactéries, micro-organismes procaryotes) que pour des chloroplastes (micro-algues). Néanmoins, ces résultats supposent un fonctionnement équilibré des deux photosystèmes du schéma en Z, ce qui implique (notamment pour les cyanobactéries) l'utilisation d'un rayonnement blanc (ou au moins rouge et bleu). La généralisation de notre approche à un rayonnement de type quasi monochromatique (DEL par exemple) ne pose *a priori* aucun problème, mais doit tenir compte à la fois du spectre d'action de la photosynthèse dans le calcul des productivités (Cornet, 1992), ainsi que des modifications éventuelles du rapport $P/2e^-$ qui pourraient résulter d'un fonctionnement particulier du schéma en Z.

3.2.2- Exploitation pour les Couplages Cinétique, Stoechiométrique et Énergétique

3.2.2.1- Signification des Cas Limite

Les valeurs des coefficients normalisés obtenues pour les deux cas limite précédents (limitation et saturation), correspondant à deux optimisations ne faisant pas intervenir le champ de radiation, permettent de calculer aussi bien le rapport $P/2e^-$ que les efficacités thermodynamiques qui en résultent.

Concernant tout d'abord la saturation, la valeur $x = -0,643$ conduit via l'éq. (IV.3.18) à $P_{2e} = 1,708$ (valeur intracellulaire maximale) et aux efficacités thermodynamiques $\eta_{hv} = 0,436$ et $\eta_z = 0,414$ en vertu des équations (IV.3.19 et 21). Ces conditions seraient observées (nous verrons plus loin que c'est généralement physiquement impossible) pour des densités de flux incidentes tellement élevées, qu'à la limite, la photosynthèse fonctionne à vitesse maximale, indépendamment de toute caractéristique du système de conversion de l'énergie lumineuse. De ce point de vue, il est donc tout à fait cohérent de trouver la même valeur de l'efficacité thermodynamique par les deux définitions proposées (le faible écart peut être imputé à une imprécision sur les valeurs des affinités chimiques dans les conditions de pH propres à *Arthrospira*) puisqu'elles deviennent interchangeables dans ces conditions, l'efficacité η_{hv} n'ayant plus de sens propre (voir la figure IV.7).

A l'opposé, nous avons calculé que lorsque le métabolisme fonctionne en limitation, le rapport des forces généralisées x vaut 0, conduisant par les mêmes relations à $P_{2e} = 1,208$ (valeur intracellulaire minimale) puis à $\eta_{hv} = 1,23$ et $\eta_z = 0$. Ces résultats peuvent à première vue laisser perplexes puisque d'une part, la valeur du rapport $P/2e^-$ est inférieure à celle que nous avons proposée pour la biomasse active seule (1,23), et d'autre part, on obtient une valeur d'efficacité de conversion de l'énergie des photons supérieure à 1. Seule la valeur de l'efficacité thermodynamique du couplage trouve une explication simple : elle traduit tout simplement que la puissance chimique $\bar{J}_{COF} \bar{A}_{COF}$ est nulle car l'affinité $\bar{A}_{COF} = 0$ (et non pas la vitesse spécifique). Cette constatation permet d'expliquer la valeur de l'efficacité η_{hv} obtenue si l'on suppose que cet état limite correspond à un fonctionnement transitoire de la chaîne photosynthétique à l'obscurité. Dans ces conditions, et de la même façon que dans le cas précédent, l'efficacité thermodynamique de conversion des photons perd sa signification car l'énergie chimique doit être fournie par la respiration. De surcroît, il en résulte que le point de compensation de la photosynthèse est compris entre les deux états limite décrits ici, ce qui veut dire que l'approche phénoménologique peut conduire à une valeur théorique de l'irradiance de compensation, quasiment impossible à mesurer expérimentalement (voir le paragraphe suivant sur ce point). De plus, cela signifie également que les faibles valeurs de $P/2e^-$, inférieures à la valeur qui résultera du calcul, n'ont pas de sens dans le réacteur, car par définition, aucune biomasse ne peut être synthétisée en dessous du point de compensation qui sert à définir le volume efficace éclairé V_ℓ .

3.2.2.2- Cas Général et Définition du Point de Compensation

La généralisation des cas précédents à une situation réelle correspondant à un champ de radiation bien défini au sein du réacteur passe, nous le savons, par le calcul de la variable $\bar{\beta}$. Or, dans la plupart des situations, le PBR fonctionne en limitation physique par le transfert de photons, nécessitant de calculer le volume éclairé V_ℓ , et donc de connaître l'irradiance de compensation G_c' . Ainsi, compte tenu de ce que nous venons de discuter, il est parfaitement cohérent de définir le point de compensation (voir figure IV.7) pour les valeurs des coefficients normalisés correspondant à une efficacité thermodynamique de conversion des photons égale à un (au dessus, l'énergie manquante doit bien être fournie par la respiration, et au dessous, l'efficacité diminue normalement avec l'augmentation des vitesses \bar{J}_i et l'inhibition de respiration). Dans ce cas, les éqs. (IV.3.20 et 27) fournissent la valeur du rapport des forces généralisées à utiliser, soit :

$$x_C = -0,0743 \quad (\text{IV.3.43})$$

Cette valeur conduit immédiatement à l'efficacité thermodynamique du couplage $\eta_z = 0,067$, et à la valeur $P_{2e} = 1,226$ (voir figure IV.7) à partir desquelles uniquement, la croissance de la biomasse dans le réacteur présente un sens. Il est remarquable alors de constater que la valeur ainsi calculée du rapport $P/2e^-$ est en parfait accord avec celle de 1,23 qui a été obtenue par analyse métabolique conduisant à la stoechiométrie de la biomasse active (éqs. IV.1.13-14), correspondant justement à une fraction en exopolysaccharide nulle, c'est-à-dire, au point de compensation.

Ce phénomène de compensation de la photosynthèse par la respiration aux très faibles irradiances est certainement à mettre sur le même plan que la notion de maintenance introduite lors de croissance en limitation de micro-organismes aérobies. Celle-ci peut revêtir des définitions extrêmement variées suivant les auteurs utilisant des modèles physiologiques de représentation simplistes (Pirt, Herbert...); son interprétation thermodynamique a été pourtant clairement établie et discutée par Dussap (1988) qui a montré quantitativement que la proportion d'énergie relative consacrée à la maintenance augmentait lorsque la limitation par le transfert d' O_2 s'accroissait. De la même façon, on peut supposer ici que lorsque la photosynthèse ne fonctionne pas dans des conditions optimales (en dessous de l'irradiance inhibitrice de la respiration), la consommation d'énergie de maintenance fournie par la respiration permet au processus d'action métabolique (les synthèses cellulaires à partir

d'énergie chimique) de toujours fonctionner dans des conditions optimales. Le point de compensation apparaît alors comme la valeur de l'irradiance pour laquelle 50% de l'énergie est utilisée pour la maintenance (la valeur de 100% étant obtenue bien sûr à l'obscurité), ce qui situe environ l'inhibition complète de respiration vers 10 $\mu\text{mol}_{\text{hv}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, soit un peu plus de 2 $\text{W}.\text{m}^{-2}$, valeur qui correspond à peu près à nos données expérimentales (Cornet, 1992). Finalement, cette interprétation explique aussi pourquoi tous les auteurs qui ont essayé de faire explicitement apparaître puis identifier un terme de maintenance dans les équations cinétiques de micro-organismes photosynthétiques trouvent des valeurs généralement négligeables (Aiba, 1982)... puisqu'elle ne peut exister sous cette forme !

Sur le plan théorique, la recherche d'une valeur de l'irradiance de compensation G_C' nécessite au préalable un changement d'échelle sur la variable $\bar{\beta}$, ou autrement dit, un passage à la limite. En effet, $\bar{\beta}$ résulte d'une intégration spatiale à partir d'un champ de radiation généralement très hétérogène, correspondant donc à des états métaboliques différents pour chaque cellule. Or, le point de compensation (si l'on exclut toute notion de couplage hydrodynamique) est une donnée biochimique obtenue à l'échelle de la cellule seule, et l'on sera donc amené à chercher l'expression limite de β correspondant à un champ de radiation homogène au sein du PBR (cas limite avec une transmission à 100% par exemple dans un réacteur rectangulaire), de la même façon que l'on essaye de procéder expérimentalement, avec tous les problèmes que cela suppose (Cornet, 1992).

Si l'on s'intéresse dans un premier temps à un champ de radiation collimaté ou quasi collimaté, il est facile d'établir, à partir des relations donnant $\bar{\beta}$ dans différentes géométries de réacteurs (voir appendice IV.2), que la limite obtenue sans aucune particule au sein du milieu réactionnel est, quelle que soit la géométrie :

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \bar{\beta} = \lim_{T \rightarrow 1} \bar{\beta} = \beta = \frac{q_{\cap}}{K + q_{\cap}} = \frac{q'_{\cap}}{K' + q'_{\cap}} \quad (\text{IV.3.44})$$

Notons que ce résultat est parfaitement cohérent d'un point de vue de la physique des rayonnements, puisqu'il conduit à une densité de flux hémisphérique (une excitation énergétique ou photonique, voir appendice 3.1) rayonnante qui peut être capturée par une surface de référence avant d'être convertie. Si l'on tient compte alors que la valeur de β au point de compensation peut être calculée à l'aide des relations (IV.3.39 et 43), et que d'autre part, intensité spécifique, irradiance et densité de flux hémisphérique sont identiques dans un champ collimaté, on obtient comme résultats (avec $K' = 90 \mu\text{mol}_{\text{hv}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) :

$$\beta_C = 0,0164 \quad (\text{IV.3.45})$$

$$\boxed{G'_C = I'_C = 1,5 \mu\text{mol}_{\text{hv}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{sr}^{-1}} \quad (\text{IV.3.46})$$

Cette valeur, qui correspond environ à $G_C = I_C = 0,33 \text{ W}.\text{m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$ en lumière blanche est tout à fait compatible avec nos tentatives de déterminations expérimentales préliminaires (Cornet, 1992) et sera donc utilisée de façon prédictive dans la suite de ce travail.

Le calcul peut être mené à bien de façon tout à fait similaire dans le cas d'un champ de radiation diffus ou quasi diffus. Toutefois, si la valeur de β_C reste donnée par l'éq. (IV.3.45), elle correspond à une nouvelle limite, indépendante de la géométrie :

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \bar{\beta} = \lim_{T \rightarrow 1} \bar{\beta} = \beta = \frac{2q_{\cap}}{K + 2q_{\cap}} = \frac{2q'_{\cap}}{K' + 2q'_{\cap}} \quad (\text{IV.3.47})$$

De plus, il n'y a plus correspondance entre les différentes grandeurs caractérisant le champ de radiation, et l'on obtient :

$$\boxed{I'_C = 0,24 \mu\text{mol}_{\text{hv}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{sr}^{-1}} \quad (\text{IV.3.48})$$

$$\boxed{G'_C = 2\pi I'_C = 1,5 \mu\text{mol}_{\text{hv}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}} \quad (\text{IV.3.49})$$

Ce résultat important montre que quelle que soit la nature du champ de radiation, l'irradiance de compensation G_C' est la même, mais que par contre, l'intensité spécifique correspondante I_C' dépend de l'une ou l'autre hypothèse. Ainsi est-il possible à ce stade de fournir les valeurs prédictives du rendement photochimique primaire maximum ρ_M ; à l'aide de l'éq. (IV.2.9), on obtient pour un rayonnement visible typique (solaire) :

$$\text{- pour un champ quasi collimaté, } \rho_M = 0,80 \quad (\text{IV.3.50})$$

- pour un champ quasi diffus, $\rho_M = 0,78$ (IV.3.51)

L'obtention d'une valeur théorique de l'irradiance de compensation est la dernière étape permettant de donner sa cohésion finale à la théorie proposée. En effet, elle permet de calculer dans tous les cas la variable $\bar{\beta}$ qui intervient dans l'expression de la contrainte, notamment en condition de limitation physique par le transfert de rayonnement qui nécessite de connaître cette irradiance pour définir le volume efficace éclairé V_e . Si l'on admet que cette situation de limitation est celle qui prévaut dans la plupart des cas pratiques, aussi bien en réacteur que dans la nature et qu'alors, pour toute géométrie (voir appendice IV.2), $\bar{\beta}$ peut généralement s'exprimer sous la forme analytique de l'éq. (IV.3.42), il est intéressant de discuter les valeurs ainsi obtenues en balayant le domaine des densités de flux incidentes qu'il est classique de rencontrer (les valeurs supérieures à $2000 \mu\text{mol}_{\text{hv}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ne peuvent être produites qu'artificiellement et n'ont pas grand sens technologique dans le domaine des PBR). La figure IV.2 représente justement le tracé de $\bar{\beta}$ en fonction de la densité de flux rayonnante incidente pour un champ de radiation collimaté et diffus. On peut aisément y constater que pour les valeurs pratiques que l'on vient de définir, $\bar{\beta}$ reste inférieur à $1/2$, même s'il existe une différence entre les deux hypothèses sur le champ de radiation comme cela a déjà été constaté au chapitre 3 dans la partie traitant de l'actinométrie. Bien évidemment, les deux courbes tendent vers la même limite théorique de 1 mais qui ne peut être atteinte qu'avec des densités de flux colossales, physiquement totalement irréalistes. Ce résultat prouve, comme cela a déjà été esquissé, que dans les conditions réelles, la photosynthèse fonctionne au mieux entre 40 et 50% de la saturation telle qu'elle est définie par l'approche thermodynamique phénoménologique linéaire du schéma en Z. Ce point sur lequel nous allons revenir est fondamental pour comprendre la différence de fonctionnement métabolique qui existe entre une cellule isolée éclairée (conditions toujours artificielles auxquelles se réfèrent généralement les biologistes) et une culture en masse au sein d'un réacteur ou au sein d'espaces naturels (lacs, océans...).

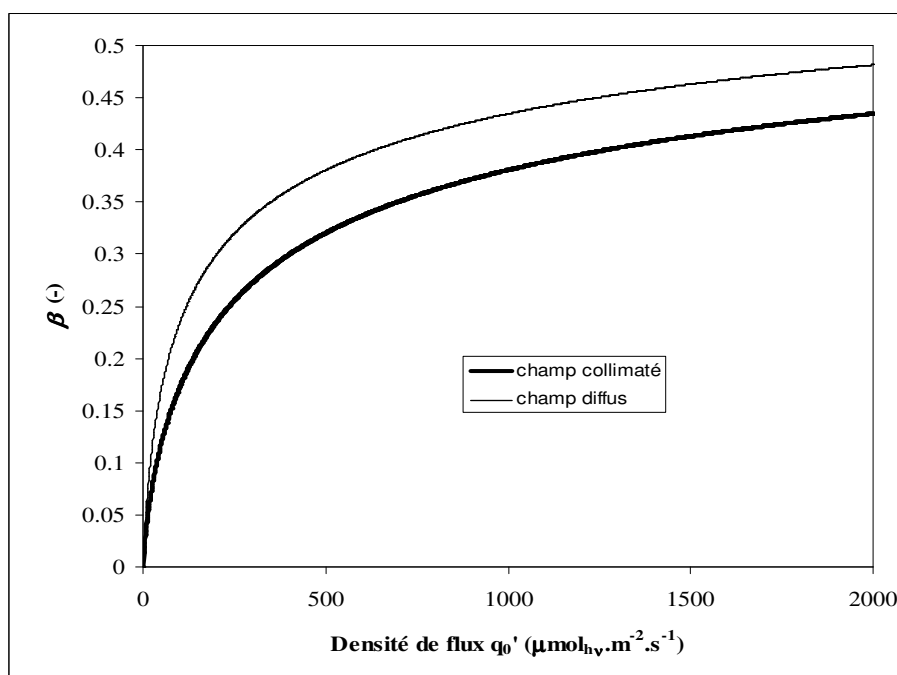


Figure IV.2 : Tracé de la variable $\bar{\beta}$ en condition de limitation physique par le transfert de rayonnement (eq. IV.3.42) en fonction de la densité de flux incidente q_0' et pour les deux hypothèses extrêmes du champ de radiation (collimaté et diffus). Cette variable permet le calcul du rapport $P/2e'$ dans le domaine correspondant et par suite donne accès à toutes les informations cinétiques, stoechiométriques et énergétiques.

De façon encore plus générale, la connaissance, toujours nécessaire, du champ de radiation au sein du réacteur permet d'exprimer β dans toutes les situations grâce à l'intégrale (IV.3.38) et finalement de calculer le rapport $P/2e^-$ à l'aide des éqs. (IV.3.18 et 40). La figure IV.3 illustre les résultats qui sont obtenus dans le cas d'un réacteur rectangulaire éclairé d'un côté et dans lequel le degré de limitation est modifié en jouant sur la concentration en biomasse, passant ainsi d'un régime cinétique (transmission non nulle) à un régime de limitation physique. Sans surprise, dans ce dernier cas qui correspond aux conditions que nous venons de discuter, il apparaît que le rapport $P/2e^-$ tend vers une limite inférieure à 1,5, même pour de très fortes densités de flux incidentes de l'ordre de $2000 \mu\text{mol}_{\text{hv}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (la courbe obtenue est dans ce cas généralisable à la plupart des géométries). Par contre, en régime cinétique, ce rapport augmente plus vite, pouvant presque atteindre la valeur théorique maximale de 1,708 pour les plus fortes transmissions (les plus faibles concentrations). Si l'on se remémore les déviations métaboliques associées aux variations du rapport $P/2e^-$ (notamment en terme de teneur en exopolysaccharide) et si l'on considère que le métabolisme et la physiologie sont **naturellement** adaptés aux conditions pratiques de limitation physique, la figure IV.3 permet de comprendre un certain nombre de problèmes physiologiques qui peuvent apparaître à faible concentration dans le réacteur (lors des phase de démarrage par exemple, ou lorsque l'on essaye d'obtenir des informations cinétiques en chemostat très dilué). En effet, on constate que si l'on travaille avec des densités de flux supérieures à environ $100 \mu\text{mol}_{\text{hv}}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (donc de l'ordre de grandeur de K'), on impose une contrainte au métabolisme qui est telle que la valeur optimale et maximale de 1,5 est dépassée. Celui-ci doit ainsi s'adapter à un fonctionnement imposé qui transcende les limites physiologiquement possibles par des modifications importantes comme par exemple une destruction des antennes du photosystème II, souvent constatée, qui permet de s'accorder avec le rapport $P/2e^-$ imposé. Il n'est donc pas exagéré de conclure que le métabolisme, la composition et la physiologie d'un micro-organisme photosynthétique sont le résultat d'une longue adaptation évolutive à des conditions naturelles de développement en limitation physique par le transfert de rayonnement, qui correspond alors au meilleur fonctionnement possible d'un réacteur tel que nous le rechercherons dans notre partie traitant de leur conception optimale.

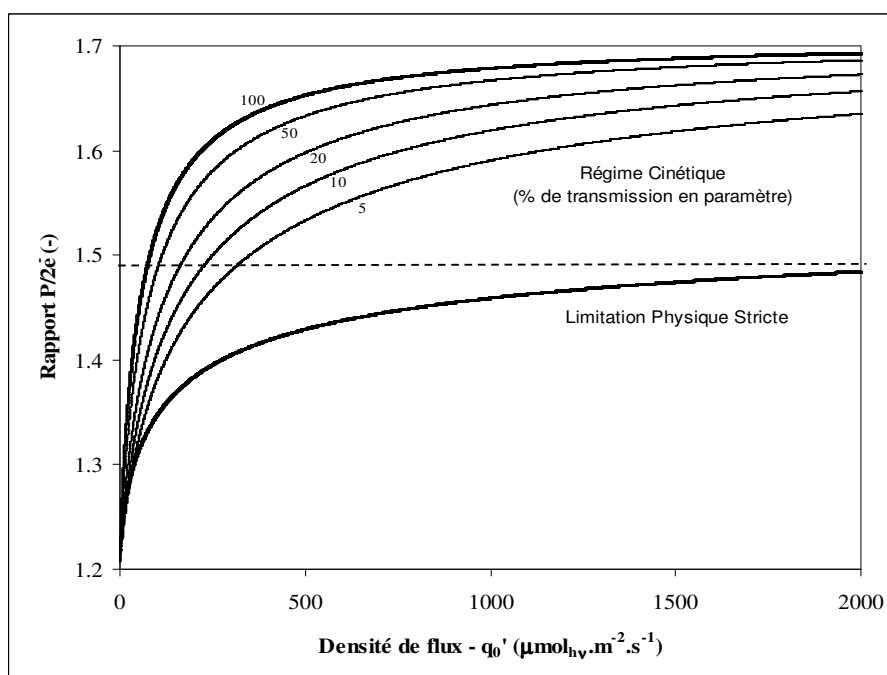


Figure IV.3 : Tracé du rapport $P/2e^-$ en fonction de la densité de flux incidente q_0' (éqs IV.3.18, 40-42) dans le cas d'un réacteur rectangulaire éclairé d'un côté avec un champ quasi-collimaté. Les deux régimes de fonctionnement du PBR sont illustrés par un faisceau de courbes comprises entre les états limites en trait épais. La valeur maximale du rapport $P/2e^-$ pouvant être atteinte en limitation physique par le transfert de rayonnement est indiquée. Pour illustrer le fonctionnement en régime cinétique, différentes situations ont été choisies en faisant varier la transmission (indiquée en paramètre) entre 5 et 100%.

3.2.2.3- Calcul des Grandeurs Fondamentales des Couplages

Le but ultime de la démarche proposée dans ce travail pour formuler les couplages stoechiométrique, cinétique et énergétique est maintenant en passe d'être atteint puisque la formulation thermodynamique phénoménologique linéaire de la photosynthèse s'est révélée un outil performant, quantitatif et prédictif jusque dans ses moindres détails.

Tout d'abord, les résultats des calculs présentés dans ce paragraphe peuvent être intégrés aux définitions stoechiométriques et cinétiques des paragraphes 1 et 2 de ce chapitre. En premier lieu, le couplage cinétique suppose le calcul *a priori* des rendements quantiques molaire Φ' ou massique Φ , voire des rendements énergétiques molaire Ψ' ou massique Ψ . Ceci est parfaitement réalisable comme l'illustrent les figures IV.4 et IV.5 qui montrent les résultats qui peuvent être obtenus dans un réacteur en limitation physique par le transfert de rayonnement en fonction de la densité de flux incidente ou de l'irradiance. Le rendement quantique est, comme on l'a dit (éqs. IV.1.2 et 3), partitionné en un rendement photochimique primaire local ρ et un rendement quantique stoechiométrique molaire $\bar{\phi}'$ ou massique $\bar{\phi}$ moyen. La figure IV.4a traduit clairement que le rendement $\bar{\phi}'$ (la grandeur théorique fondamentale) est quasiment constant dans tout le domaine des flux incidents et vaut environ 0,078 C-mole de biomasse par mole de photon, ce qui est un résultat remarquable. On peut en effet en conclure *a posteriori* qu'il s'agit là d'une grandeur qui ne dépend pas du champ de rayonnement dans le réacteur (une forme de grandeur stoechiométrique universelle de la photosynthèse, liée tout de même à la stoechiométrie structurée IV.1.16). Ce résultat n'est en aucun cas remis en cause par une généralisation à des conditions de régime cinétique autorisant des rapports $P/2e^-$ plus élevés, puisque l'on peut vérifier que dans tout le domaine théorique (entre 1,208 et 1,708) le rendement $\bar{\phi}'$ varie de moins de 5%. L'explication de ce phénomène est en fait assez simple car l'augmentation du rapport $P/2e^-$ qui devrait conduire à une diminution de ce rendement est en fait compensée par un besoin moindre en pouvoir réducteur tel que le prévoit l'équation stoechiométrique structurée (IV.1.16) faisant intervenir la teneur en EPS. Quoi qu'il en soit, ce résultat ne peut que conforter l'idée de l'utilisation d'une grandeur moyenne temporelle (ou spatiale) pour ce rendement puisqu'il apparaît de proche en proche comme une constante au sein du réacteur. Le rendement quantique stoechiométrique $\bar{\phi}$ semble quant à lui dépendre un peu plus de la densité de flux incidente (10% dans le domaine considéré) ; ce résultat étant tout simplement à mettre sur le compte de la masse C-molaire moyenne de la biomasse qui augmente avec la teneur en EPS. Enfin, la figure IV.4b montre, comme attendu, que les rendements quantiques qui intègrent le rendement photochimique primaire ρ et sont donc des grandeurs locales dans le réacteur, décroissent fortement avec l'irradiance en raison de la perte d'efficacité du transport des excitations dans les antennes.

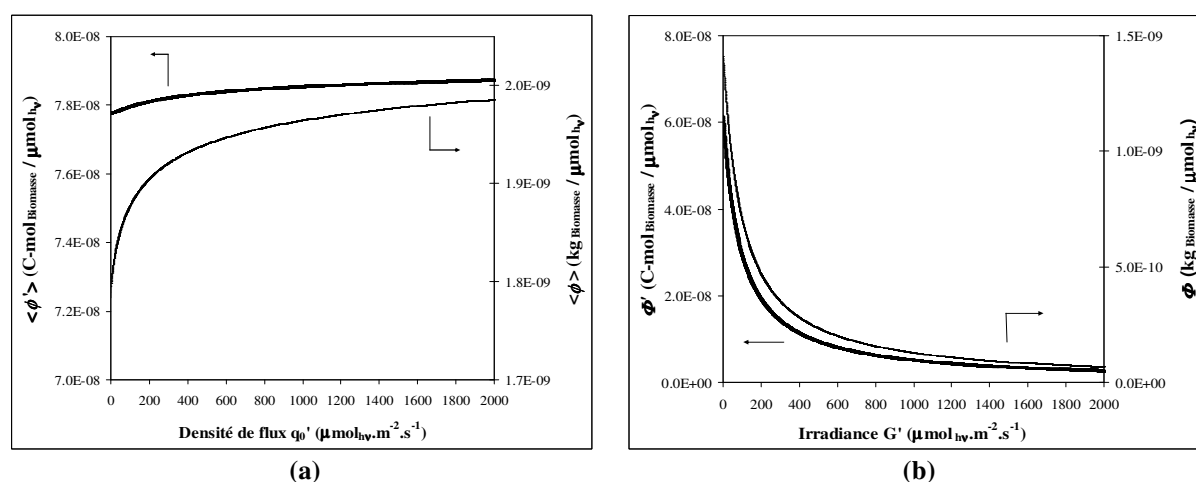


Figure IV.4 : Tracés des moyennes spatiales des rendements quantiques stoechiométriques (a) molaire $\bar{\phi}'$ (trait épais) et massique $\bar{\phi}$ (trait fin) en fonction de la densité de flux rayonnante incidente sur le réacteur q_0' (champ quasi-collimaté), et tracés des rendements quantiques locaux résultants (b), molaire Φ' (trait épais) ou massique Φ (trait fin) en fonction de l'irradiance G' dans le réacteur.

La figure IV.5 reprend le même principe, mais s'intéresse aux grandeurs énergétiques. Comme l'indique l'équation (IV.1.5), celles-ci dépendent de la nature spectrale de la source d'émission du rayonnement ; c'est pourquoi, à titre d'exemple, deux sources différentes sont représentées (tubes fluorescents blancs et lampes halogènes). Le comportement général observé est exactement le même que dans le cas précédent, pour les rendements moyens comme pour les rendements locaux. L'augmentation apparente de rendement obtenue avec des lampes halogènes ne doit en aucun cas être attribuée à un effet quelconque de ces dernières car, comme cela a déjà été précisé au paragraphe premier, une deuxième correction est nécessaire sur la densité de flux incidente et la VVLAER, ce qui annule la différence entre les sources si l'on travaille en moles de photons.

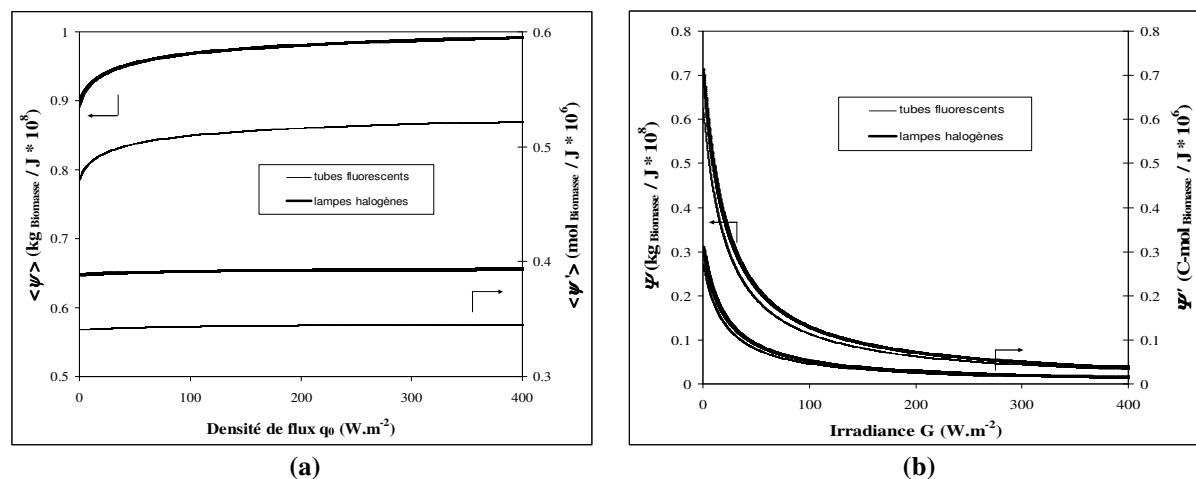


Figure IV.5 : Tracés des moyennes spatiales des rendements énergétiques stoechiométriques (a) molaire $\bar{\psi}'$ et massique $\bar{\psi}$ en fonction de la densité de flux rayonnante incidente sur le réacteur q_0 (champ quasi-collimaté), et tracés des rendements énergétiques locaux résultants (b) molaire Ψ' ou massique Ψ , en fonction de l'irradiance G dans le réacteur. Deux qualités spectrales sont représentées, des tubes fluorescents (trait fin) et des lampes halogènes (trait épais).

Au-delà des informations cinétiques (qui sont d'ailleurs issues d'une stoechiométrie photonique via $\bar{\phi}'$), l'approche proposée fournit également des informations stoechiométriques relatives, nous l'avons vu au paragraphe premier, à l'évolution de la qualité de la biomasse produite en fonction du champ de radiation imposé au PBR. Compte tenu de notre analyse de degrés de liberté, nous avons scindé la biomasse totale en une biomasse active de qualité constante et un exopolysaccharide ; la teneur respective de ces deux constituants étant susceptible de varier en fonction des conditions d'irradiation. Ainsi, la connaissance de la fraction molaire en EPS x_{EPS} à partir du calcul du rapport $P/2e^-$ imposé au métabolisme (éq. IV.1.17), fixe à elle seule l'équation stoechiométrique globale associée à la production de biomasse totale (éq. IV.1.16).

Pour un réacteur en limitation physique par le transfert de photons, la figure IV.6 illustre l'évolution prédictive obtenue pour la fraction massique en EPS dans la biomasse totale, en fonction de la densité de flux incidente. La courbe montre que cette teneur varie entre 0 au point de compensation (comme annoncé) et environ 40% pour les valeurs maximales admissibles de densité de flux. Cette teneur maximale, correspondant à la limite supérieure du $P/2e^-$ évoquée plus haut, est en accord avec tous les résultats expérimentaux obtenus à très fort éclaircissement, et pour lesquels cette teneur n'a en effet jamais été dépassée (voir paragraphe 4). Si l'approche phénoménologique développée ici fournit correctement la valeur de façon prédictive, elle ne donne bien sûr aucune explication du processus en jeu dans cette limitation métabolique. Par contre, de façon parfaitement complémentaire, celle-ci pourrait être proposée par une approche intégrée du métabolisme basée sur la méthode des flux métaboliques. Cette analyse a été réalisée récemment par Cogne *et al.* (2003), qui ont montré, en plein accord avec nos propres résultats, que cette teneur ne pouvait métaboliquement pas être dépassée sans donner un sens thermodynamiquement impossible à la réaction irréversible catalysée par la pyruvate kinase, avec une valeur limite de P_{2e^-} égale à 1,47.

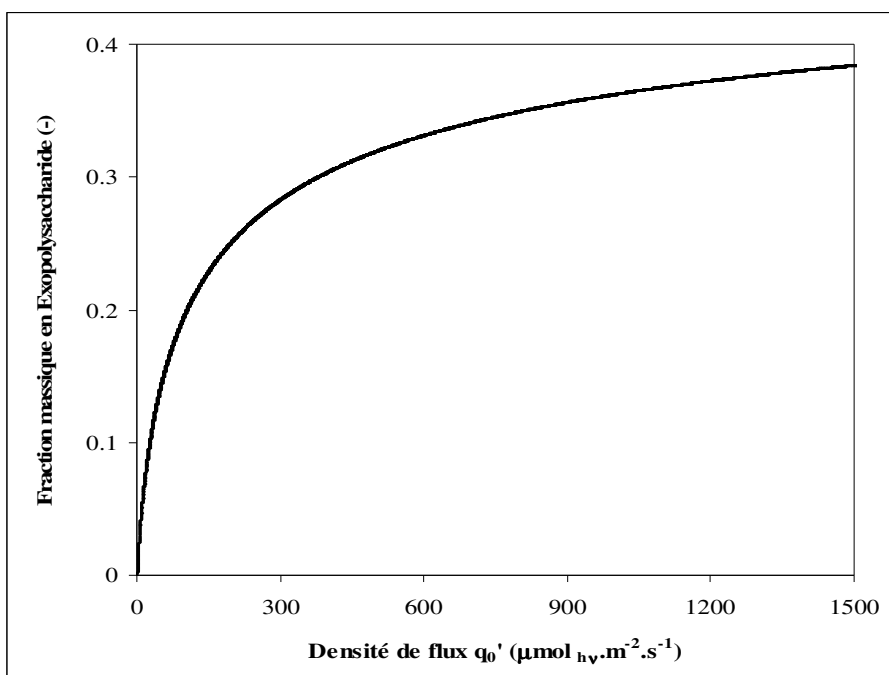


Figure IV.6 : Évolution prédictive de la fraction massique en exopolysaccharide (EPS) w_{EPS} dans la biomasse (éq. IV.1.17) en fonction de la densité de flux incidente q_0' (champ quasi-collimaté) sur un réacteur fonctionnant en limitation physique.

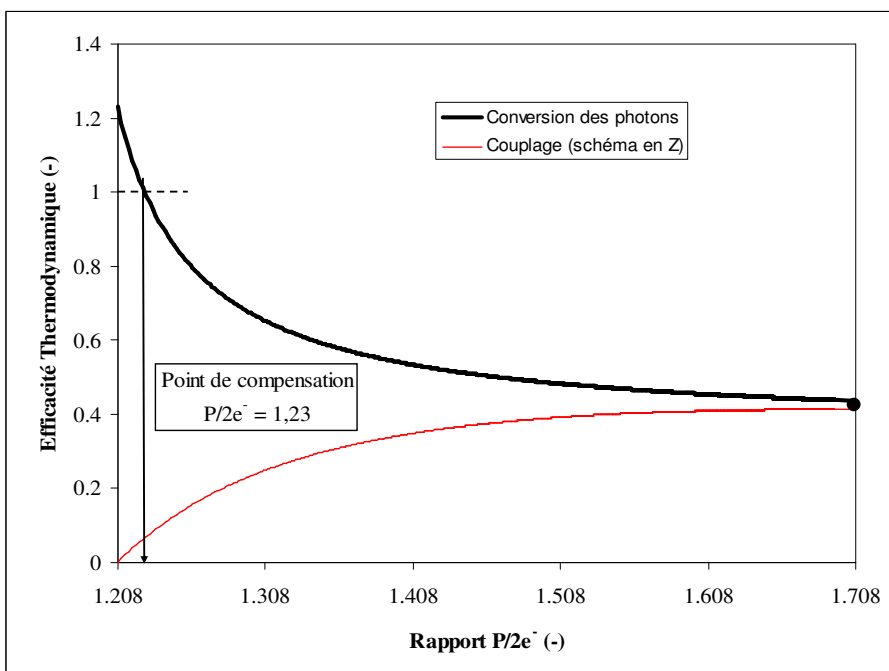


Figure IV.7 : Représentation de l'évolution de l'efficacité thermodynamique de conversion des photons $\eta_{h\nu}$ (trait épais) et de l'efficacité thermodynamique du couplage de la photophosphorylation du schéma en Z η_Z (trait fin), en fonction du rapport $P/2e^-$ imposé aux cellules par le champ de radiation. La définition du point de compensation à partir du rendement $\eta_{h\nu}$ est également représentée.

Sur le plan énergétique pour terminer, la figure IV.7 présente l'évolution des deux efficacités thermodynamiques qui ont été définies plus haut (éqs. IV.3.19 et 21). L'efficacité de conversion des photons η_{hv} décroît en fonction de l'augmentation du rapport $P/2e^-$, c'est-à-dire lorsque les vitesses spécifiques augmentent, ce qui est tout à fait conforme à l'usage (Dussap, 1988), alors même que la signification des valeurs limite à faible et fort $P/2e^-$ a déjà été précisée (voir supra). Cette courbe permet de définir la valeur du point de compensation pour $\eta_{hv} = 1$ (correspondant à $P_{2e} = 1,23$) comme nous l'avons également déjà discuté. L'efficacité thermodynamique du couplage du schéma en Z suit quant à elle une évolution inverse et varie de 0 (à l'obscurité) à environ 0,4 (à saturation). L'effet antagoniste de ces deux efficacités peut servir de support, comme nous l'avons déjà discuté, à une interprétation de la respiration à la lumière et de son inhibition en terme de maintenance cellulaire. Les résultats obtenus ici seront utilisés dans la partie 5 pour calculer théoriquement l'efficacité thermodynamique globale d'un PBR et la comparer à des résultats expérimentaux.

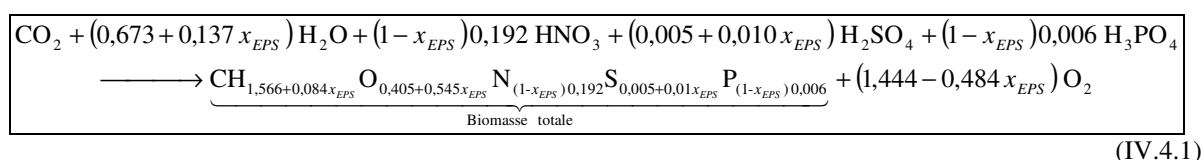
4- Résultats Cinétiques et Stoechiométriques en Photobioréacteur - Simulations

Tous les éléments d'un modèle de connaissance prédictif, à paramètres réifiés, ayant été développés à ce stade, il reste à en finaliser la formulation, en particulier à montrer comment l'on peut passer des vitesses de croissance locales $r_X^{(l)}$ (VVLCB) données par les éqs. (IV.1.1, 3, 6 et 7) à la vitesse de croissance moyenne spatiale de la biomasse $\langle r_X^{(l)} \rangle$. Une fois celle-ci déterminée, l'équation stoechiométrique prédictive globale associée, qui a déjà été établie au paragraphe premier, donne accès à tous les coefficients stoechiométriques, donc par suite à toutes les vitesses volumétriques spatiales massiques ou molaires, pour chaque substrat ou produit considéré. Il ne reste plus alors qu'à intégrer ces informations dans l'écriture des bilans de masse, pour un type de réacteur donné, afin d'obtenir un modèle mathématique complet du procédé. Les simulations numériques obtenues peuvent ainsi être comparées aux résultats expérimentaux disponibles pour la cyanobactérie *Arthrospira platensis* représentant un micro-organisme modèle dans cette étude. De plus, dans une logique constante de simplification qui devrait caractériser notre discipline, nous envisagerons, uniquement dans les conditions optimales de fonctionnement en limitation physique par le transport de photons, la recherche de solutions analytiques pouvant servir à estimer les performances des PBR.

4.1- Modèle de Connaissance Cinétique et Stoechiométrique

L'établissement d'un modèle mathématique pour un PBR est basé, comme nous l'avons expliqué au chapitre premier, sur l'écriture des relations de bilans locaux que nous avons établies, et qui doivent être intégrés à l'échelle du réacteur. En particulier, le terme de vitesse de réaction qui est localement très hétérogène, fera l'objet essentiel de la discussion qui suit.

La stoechiométrie associée à la réaction, qui peut varier en fonction du champ de radiation dans le réacteur, a déjà été présentée et discutée dans la partie précédente. Si l'on se limite aux éléments échangeables, il est souhaitable de faire disparaître l'écriture structurée de l'éq. (IV.1.16) en réintroduisant la stoechiométrie du schéma en Z de la photosynthèse, via une équation du type (IV.1.9). On obtient alors une équation générale qui ne dépend plus que de la teneur molaire en exopolysaccharide x_{EPS} , elle-même calculable par l'approche TLPI et la valeur de P_{2e} , à l'aide de l'éq. (IV.1.17) :



(IV.4.1)

Il est bien évident que, dans la mesure où la formule globale de la biomasse active est basée sur une composition invariable mais bien connue des principaux constituants cellulaires (Cornet *et al.*, 1998), l'approche précédente permet si on le souhaite, de prédire l'évolution des teneurs intracellulaires, comme par exemple les fractions en protéines ou en pigments.

La cinétique associée à cette réaction sera alors obtenue par intégration spatiale des vitesses volumétriques locales de croissance de la biomasse $r_X^{(i)}$, en prenant en compte à la fois, les vitesses qui coexistent au sein du volume éclairé V_ℓ (irradiance supérieure au point de compensation) et du volume sombre du réacteur V_d , sous la forme (Cornet *et al.* 1995, 1998, 2005) :

$$\langle r_X^{(i)} \rangle = (1 - \gamma) \frac{1}{V_d} \iiint_{V_d} r_{X,d}^{(i)} dV + \gamma \frac{1}{V_\ell} \iiint_{V_\ell} r_{X,\ell}^{(i)} dV \quad (\text{IV.4.2})$$

où γ est la fraction volumique éclairée du réacteur. Rappelons ici que d'une part, il existe chez les cyanobactéries une inhibition de la respiration à la lumière, et que d'autre part, la respiration à l'obscurité nécessite des temps de séjour des cellules supérieurs à la minute, ce qui amène à considérer (mais uniquement pour un micro-organisme procaryote) que $r_{X,d}^{(i)} = 0$. Il suffira donc de moyenner les vitesses locales de la partie éclairée pour obtenir finalement une expression générale de la vitesse volumétrique moyenne de croissance de la biomasse (VVMCB) sous la forme :

$$\langle r_X^{(i)} \rangle = (1 - f_d) \gamma \frac{1}{V_\ell} \iiint_{V_\ell} r_X^{(i)} dV \quad (\text{IV.4.3})$$

dans laquelle nous avons introduit l'éventuelle fraction f_d du volume total du réacteur qui n'est pas illuminée par construction technologique (le volume mort pour la réaction photocatalytique). Les expressions des vitesses locales sont bien évidemment données à partir des rendements déjà définis (éqs. IV.1.1, 3, 6 et 7), soit sous forme molaire :

$$r'_X = \rho \bar{\phi}' \mathcal{A}' = \rho \bar{\psi}' \mathcal{A} \quad (\text{IV.4.4})$$

soit sous forme massique :

$$r_X = \rho \bar{\phi} \mathcal{A}' = \rho \bar{\psi} \mathcal{A} \quad (\text{IV.4.5})$$

En remplaçant le rendement photochimique primaire et la VVLAER par leurs expressions (éqs IV.2.5 et I.4.52), ainsi que la fraction volumique éclairée, on obtient enfin la relation pratique qui donne la VVMCB :

$$\langle r_X^{(i)} \rangle = (1 - f_d) \rho_M K^{(i)} Ea C_X \left\{ \frac{\bar{\psi}^{(i)}}{\bar{\phi}^{(i)}} \frac{1}{V} \iiint_{V_\ell} \frac{G^{(i)}}{K^{(i)} + G^{(i)}} dV \right\} \quad (\text{IV.4.6})$$

où l'on a exprimé le coefficient linéique d'absorption du rayonnement $a = Ea C_X$ à l'aide de la concentration massique en biomasse totale C_X et du coefficient massique d'absorption Ea . La méthode prédictive qui permet d'accéder à la valeur spectrale de ce dernier coefficient a été développée, rappelons le, au chapitre 2. Insistons à nouveau sur le fait que l'utilisation dans l'éq. (IV.4.6) d'une valeur spectrale moyenne, de même que pour l'irradiance $G^{(i)}$, suppose d'avoir opéré un choix entre plusieurs niveaux d'approximations possibles, tel que nous l'avons discuté au chapitre 3. Précisons également que dans de nombreuses conceptions de PBR qui présentent une symétrie par rapport au système d'éclairage, il est possible de ramener le problème à une seule dimension, l'intégrale (IV.4.6) se faisant alors sur une seule variable d'espace.

Enfin, il est important de constater que déjà à ce stade, telle que nous l'avons écrite, la relation (IV.4.6) suppose un volume parfaitement mélangé. Si tel n'est pas le cas, par exemple sur des réacteurs de volume important ou mal mélangés, il est toujours possible de revenir en amont et de réintégrer le coefficient linéique d'absorption dans l'intégrale. Il faut alors recourir à des modèles classiques de mélanges non idéaux, ou à des modèles beaucoup plus élaborés traitant de l'hydrodynamique du réacteur (Pruvost, 2005 ; Pruvost *et al.*, 2006) ; dans ce cas, la VVMCB ne dépend plus que du seul champ de rayonnement qui devient lui-même un problème non linéaire au niveau de la résolution de l'équation de transport des photons. Ce dernier point demeure cependant très formel car comme nous en faisons déjà la remarque en fin de chapitre 3, il est possible de montrer

que l'on peut déduire la VVMAER du bilan d'énergie de la phase photonique (par une intégrale sur la surface fermée du réacteur) qui impose donc les performances du PBR, indépendamment des vitesses de conversion locales. Ainsi, le principe de conservation de l'énergie totale du PBR (voir chapitre 1 et Cornet, 2005), permet d'affirmer qu'en l'absence d'un véritable couplage hydrodynamique, tel que nous l'avons défini en début de chapitre, les performances du réacteur ne peuvent pas être affectées par la qualité du mélange.

Pour terminer cette partie cinétique, il est fondamental à nouveau de rappeler ici ce que nous avons déjà expliqué au paragraphe précédent sur un problème analogue et concernant le mode de fonctionnement des PBR. En effet, l'éq. (IV.4.6) peut présenter deux types de comportements bien distincts :

- si la concentration C_X est faible ou si la densité de flux incidente q_γ est forte, les photons sont en excès dans le réacteur ; alors la VVMCB dépend de la concentration en biomasse (en plus du champ de radiation) et le PBR fonctionne en régime cinétique ;
- dans le cas opposé, tous les photons sont utilisés au sein du réacteur ; la VVMCB devient alors constante et indépendante de la concentration en biomasse, le PBR fonctionne en limitation physique par le transfert de rayonnement.

Dans le cas général cependant, le modèle cinétique du réacteur sera donné par les bilans spatiaux sur la biomasse et/ou sur les autres constituants échangeables, assortis de l'équation stoechiométrique (IV.4.1). Ces bilans sont obtenus par intégration volumique de l'équation locale de bilan de masse établie au chapitre premier (eq. I.4.57 ou 60) ; celle-ci est bien connue et ne pose aucun problème particulier, à part le terme de réaction que nous venons de traiter. Dans le cas par exemple d'un réacteur parfaitement mélangé sur la phase liquide, le bilan spatial sur la biomasse s'écrira :

$$\frac{dC_X^{(l)}}{dt} = \langle r_X^{(l)} \rangle - \frac{C_X^{(l)}}{\tau_R} \quad (\text{IV.4.7})$$

où τ_R est le temps de séjour dans le réacteur. Pour un réacteur tubulaire de type piston, l'intégration conduira plutôt à :

$$-\frac{Q_L}{S} \frac{\partial C_X^{(l)}}{\partial z} + \langle r_X^{(l)}(z) \rangle = \frac{\partial C_X^{(l)}}{\partial t} \quad (\text{IV.4.8})$$

Dans ce dernier cas bien sûr, la VVMCB n'est plus une intégrale de volume, mais une intégrale sur la section droite S du réacteur obtenue en corrigeant sans difficulté la forme de l'éq. (IV.4.6). Les vitesses de réactions des autres constituants échangeables étant déduites de l'équation stoechiométrique (IV.4.1), il est ensuite possible d'avoir toutes les équations d'évolution souhaitées. A titre d'exemple, pour l'oxygène dissous et gazeux, l'intégration du bilan local (I.4.60), tenant compte des conditions aux limites de transfert de masse sur un réacteur parfaitement mélangé pour les deux phases, conduit à (généralement en molaire) :

$$\frac{dC'_{O_2}}{dt} = \frac{(C'^E_{O_2} - C'^S_{O_2})}{\tau_R} + K_L a \left(\frac{y^S_{O_2} P}{H_{O_2}} - C'_{O_2} \right) + v_{O_2-X} \langle r'_X \rangle \quad (\text{IV.4.9})$$

$$\frac{dy_{O_2}}{dt} = \frac{RT}{PV_G} \left[F (y^E_{O_2} - y^S_{O_2}) - V_L K_L a \left(\frac{y^S_{O_2} P}{H_{O_2}} - C'_{O_2} \right) \right] \quad (\text{IV.4.10})$$

L'écriture de ces bilans de masse pour des hypothèses d'écoulement des phases gaz et liquide plus complexes et/ou des constituants transférés qui réagissent en phase liquide (comme le CO_2 par exemple) sont bien sûr possibles et ont été réalisées au laboratoire dans de nombreux cas pratiques ; néanmoins, leur présentation et leur discussion sortent du cadre limité qui a été choisi pour le présent travail.

4.2- Principaux Résultats pour *Arthrospira platensis* dans Différents Photobioréacteurs – Comparaison avec les Simulations

Les relations du paragraphe précédent constituent le modèle de connaissance du PBR et permettent donc de réaliser des simulations pour de nombreuses géométries et conditions différentes, qui pourront être comparées aux résultats expérimentaux obtenus. A ce propos, il est important de souligner, que même si pour des raisons de concision, et pour ne pas nuire à la logique de l'exposé, nous n'avons pas souhaité multiplier la présentation détaillée de résultats expérimentaux et leur discussion dans ce document, nous attachons une importance considérable à l'obtention de données expérimentales fiables. Ce dernier terme sous-entend des expériences reproductibles, des résultats recoupés (par différentes méthodes analytiques), dont la cohérence est vérifiée (chaque fois que cela est possible, notamment par la conservation des éléments), et ayant fait l'objet d'une analyse statistique en vue de l'estimation d'une incertitude.

4.2.1- Aspects Cinétiques

Le modèle proposé peut être confronté à de très nombreux résultats expérimentaux obtenus avec *Arthrospira platensis* au cours des quinze dernières années. En effet, ce travail s'inscrit, en partie au moins, dans le cadre du projet européen MELiSSA (micro-ecological life support system alternative) de l'Agence Spatiale Européenne (ESA) pour lequel plusieurs laboratoires, y compris le nôtre, ont produit des résultats exploitables. Il s'agit d'expériences réalisées dans des PBR fonctionnant en discontinu ou en continu, avec dans ce dernier cas, à la fois des résultats obtenus en régime permanent, ou des réponses dynamiques à des échelons.

Plutôt que de présenter quelque expérience prouvant l'adéquation entre modèle dynamique et points expérimentaux (excellente dans la plupart des cas, voir par exemple Cornet *et al.*, 1998) dans des conditions forcément particulières, il nous a semblé plus judicieux de choisir, parmi plusieurs centaines d'expériences disponibles, un échantillon représentatif de productivités obtenues dans les conditions les plus diverses possible. Nous nous sommes limités pour ce faire, à des conditions de limitation physique par le transfert de rayonnement (généralement rapidement réalisées dans le réacteur) qui permettent d'obtenir, en discontinu ou en continu, une valeur constante de productivité que l'on peut résumer dans un tableau et ainsi discuter.

Le tableau IV.3 regroupe ainsi une trentaine de résultats représentatifs pour une dizaine de réacteurs de types différents. On peut constater que pour l'ensemble des résultats présentés, l'écart moyen avec le modèle proposé est de l'ordre de 5%, ce qui reste dans le domaine d'incertitude expérimental. Cet accord est tout à fait satisfaisant et montre à la fois le caractère prédictif et la robustesse de l'approche à paramètres réifiés proposée. En effet, rappelons qu'une fois identifiée de façon indépendante la valeur du paramètre $K^{(i)}$, le modèle développé est entièrement prédictif et qu'aucun paramètre n'est, ni ne peut, être ajusté. Or les réacteurs sélectionnés dans le tableau IV.3 sont tous de conceptions, de géométries et de type d'agitation très différents (rectangulaires, cylindriques, avec agitation mécanique ou gazosiphon, à membrane, rotatif avec espace annulaire à champ de centrifugation...) et avec un éclairage radial ou latéral dont les densités de flux varient sur deux ordres de grandeur (tubes fluorescents, lampes halogènes, DEL rouges). De plus les volumes de ces réacteurs s'échelonnent entre 100 mL et 80 L (soit trois ordres de grandeur), avec des fractions de volume mort photocatalytique f_d variant de 0 à 0,5. Enfin, la nature géométrique du problème de transport de photons dans le réacteur a été traitée soit par une approche monodimensionnelle (le plus souvent), soit par une approche tridimensionnelle, telles qu'elles ont été décrites au chapitre 3.

De très nombreux autres résultats que nous ne présenterons pas ici, y compris en conditions de régime cinétique (voir par exemple Cornet *et al.*, 1995 et 1998), viennent conforter, en termes cinétiques, la qualité des simulations obtenues par le modèle développé dans ce travail.

Géométrie du système et fraction volumique non éclairée f_d	Modèle pour le transfert de rayonnement	Volume utile du réacteur (L)	Système d'éclairage et domaine spectral de la source	Type de fonctionnement du réacteur	Densité de flux incidente en W.m^{-2} et $(\mu\text{mol}_{\text{hv}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1})$	Productivité expérimentale observée ($\text{kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)	Productivité calculée par le modèle ($\text{kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)	Écart (%)
Type d'agitation								
Rectangulaire ($f_d = 0$) - Éclairage d'un côté - Agitation pneumatique et magnétique	1 D	4	tubes fluorescents 20 W – Blanc industrie [380 – 750 nm]	discontinu discontinu discontinu	8 (40) 11 (50) 18 (85)	$(1,6 \pm 0,2).10^{-3}$ $(2,1 \pm 0,2).10^{-3}$ $(3,2 \pm 0,2).10^{-3}$	$1,62.10^{-3}$ $2,20.10^{-3}$ $3,35.10^{-3}$	+ 1 + 5 + 5
Cylindrique ($f_d = 0$) - Éclairage normal d'un côté - Cuve agitée mécaniquement	3 D	5	2 projecteurs halogène Philips 500 W [350 – 1100 nm]	discontinu discontinu discontinu discontinu discontinu discontinu discontinu continu continu continu	25* (130) 50* (260) 60* (315) 70* (365) 100* (520) 110* (575) 140* (730) 160* (840) 120* (630) 200* (1045) 300* (1570)	$(2,6 \pm 0,2).10^{-3}$ $(4,7 \pm 0,4).10^{-3}$ $(5,0 \pm 0,5).10^{-3}$ $(5,3 \pm 0,5).10^{-3}$ $(7,1 \pm 0,7).10^{-3}$ $(7,2 \pm 0,7).10^{-3}$ $(9,5 \pm 0,8).10^{-3}$ $(1,1 \pm 0,1).10^{-2}$ $(8,0 \pm 0,7).10^{-3}$ $(1,2 \pm 0,1).10^{-2}$ $(1,3 \pm 0,1).10^{-2}$	$2,65.10^{-3}$ $4,78.10^{-3}$ $4,95.10^{-3}$ $5,24.10^{-3}$ $6,93.10^{-3}$ $7,42.10^{-3}$ $9,23.10^{-3}$ $1,11.10^{-2}$ $7,85.10^{-3}$ $1,18.10^{-2}$ $1,35.10^{-2}$	+ 2 + 2 - 1 - 1 - 1 + 3 - 3 0 - 2 - 2 - 4
Cylindrique ($f_d = 0$) - Éclairage radial - Cuve agitée mécaniquement	1 D	5	55 lampes halogène commandées - Claude 20 W – 12 V, BAB 38° [350 – 1100 nm]	discontinu discontinu discontinu discontinu	47 (245) 118 (620) 210 (1095) 304 (1590)	$(1,3 \pm 0,1).10^{-2}$ $(1,9 \pm 0,2).10^{-2}$ $(2,7 \pm 0,1).10^{-2}$ $(3,3 \pm 0,5).10^{-2}$	$1,20.10^{-2}$ $2,05.10^{-2}$ $2,70.10^{-2}$ $3,40.10^{-2}$	- 8 + 8 0 + 3
Cylindrique ($f_d = 0,48$)- Éclairage radial - Système gazosiphon	1 D	7	48 lampes halogène commandées - Sylvania 20 W – 12 V, BAB 38° [350 – 1100 nm]	continu continu continu continu	45 (235) 70 (365) 120 (625) 150 (780)	$(1,0 \pm 0,1).10^{-2}$ $(1,3 \pm 0,1).10^{-2}$ $(1,7 \pm 0,2).10^{-2}$ $(1,9 \pm 0,2).10^{-2}$	$1,07.10^{-2}$ $1,31.10^{-2}$ $1,78.10^{-2}$ $2,02.10^{-2}$	+ 5 0 + 5 + 5

(*) estimation moyenne au maximum, car en réalité une valeur de condition aux limites est donnée par point de maillage.

Tableau IV.3 : Comparaison entre les productivités obtenues expérimentalement et celles calculées par le modèle de connaissance proposé pour différents photobioréacteurs du laboratoire (en gris) ou d'autres photobioréacteurs du groupe MELiSSA. Les différentes conceptions et conditions (géométrie, éclairage, volume, agitation et fonctionnement discontinu ou continu), ainsi que les hypothèses de calcul pour le modèle (transfert de rayonnement mono- ou tridimensionnel) sont clairement indiquées pour chaque cas.

Géométrie du système et fraction volumique non éclairée f_d	Modèle pour le transfert de rayonnement	Volume utile du réacteur (L)	Système d'éclairage et domaine spectral de la source	Type de fonctionnement du réacteur	Densité de flux incidente en W.m^{-2} et $(\mu\text{mol}_{\text{hv}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1})$	Productivité expérimentale observée ($\text{kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)	Productivité calculée par le modèle ($\text{kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)	Écart (%)
Type d'agitation								
Cylindrique ($f_d = 0,33$)- Éclairage radial - Système gazosiphon	1 D	80	350 lampes halogène commandées - Sylvania 20 W – 12 V, BAB 38° [350 – 1100 nm]	discontinu continu continu	75 (390) 100 (525) 160 (840)	$(1,2 \pm 0,1).10^{-2}$ $(1,4 \pm 0,2).10^{-2}$ $(1,7 \pm 0,2).10^{-2}$	$1,18.10^{-2}$ $1,40.10^{-2}$ $1,81.10^{-2}$	- 2 0 + 6
Cylindrique aplati, à membrane ($f_d = 0$) - Éclairage par le haut - Agitation magnétique	1 D	0,106	1 lampe halogène commandée - Claude 20 W – 12 V, BAB 38° [350 – 1100 nm]	discontinu	12 (65)	$(8,9 \pm 0,1).10^{-3}$	$9,01.10^{-3}$	+ 1
Cylindrique à espace annulaire ($f_d = 0$) - Éclairage radial - Champ centrifuge	1 D	6	44 tubes fluorescents blancs commandés – Philips 18 W [380 – 750 nm]	discontinu discontinu discontinu	41 (190) 74 (340) 115 (530)	$(2,2 \pm 0,2).10^{-2}$ $(3,1 \pm 0,3).10^{-2}$ $(4,1 \pm 0,3).10^{-2}$	$2,08.10^{-2}$ $3,02.10^{-2}$ $3,90.10^{-2}$	- 5 - 3 - 5
Rectangulaire ($f_d = 0$) - Éclairage d'un coté - Agitation pneumatique et magnétique	1 D	0,5	180 DEL rouges 5 mm commandées -Agilent 48 mW - 8400 mcd - 6° [635 – 655 nm]	discontinu / continu	7 (35)	$(3,2 \pm 0,3).10^{-3}$	$3,23.10^{-3}$	0
Cylindrique ($f_d = 0,39$)- Éclairage radial - Système gazosiphon	1 D	40	20 tubes fluorescents blancs – 30 W [380 – 750 nm]	discontinu discontinu	30 (140) 60 (275)	$(4,1 \pm 0,4).10^{-3}$ $(6,0 \pm 0,5).10^{-3}$	$4,02.10^{-3}$ $6,30.10^{-3}$	- 2 + 5

Tableau IV.3 (suite) : Comparaison entre les productivités obtenues expérimentalement et celles calculées par le modèle de connaissance proposé pour différents photobioréacteurs du laboratoire (en gris) ou d'autres photobioréacteurs du groupe MELiSSA. Les différentes conceptions et conditions (géométrie, éclairage, volume, agitation et fonctionnement discontinu ou continu), ainsi que les hypothèses de calcul pour le modèle (transfert de rayonnement mono- ou tridimensionnel) sont clairement indiquées pour chaque cas.

4.2.2- Aspects Stoechiométriques

De la même façon que pour les résultats cinétiques, il serait possible, mais fastidieux, de présenter de nombreux résultats expérimentaux qui attestent de la validité de l'approche stoechiométrique proposée. En effet, un premier type de validation consiste à comparer les compositions en macromolécules (protéines, lipides, sucres, acides nucléiques et pigments) et les formules globales C-molaires de la biomasse obtenue, en fonction des conditions de densité de flux incidente notamment. Pour toutes les expériences réalisées au laboratoire, il y a généralement un bon accord constaté, dans la limite de la précision expérimentale correspondante qui est malheureusement souvent de l'ordre de 10 à 15%.

Ainsi, plutôt que de travailler sur la biomasse, nous avons préféré dans ce document valider la stoechiométrie (IV.4.1) à partir de déterminations expérimentales donnant accès à la teneur en exopolysaccharide produit, et à la valeur du quotient photosynthétique $Q_p = \langle r'_{O_2} \rangle / \langle r'_{CO_2} \rangle = v_{O_2-X}$, en fonction de la densité de flux incidente q_0' , donc du rapport $P/2e^-$ imposé.

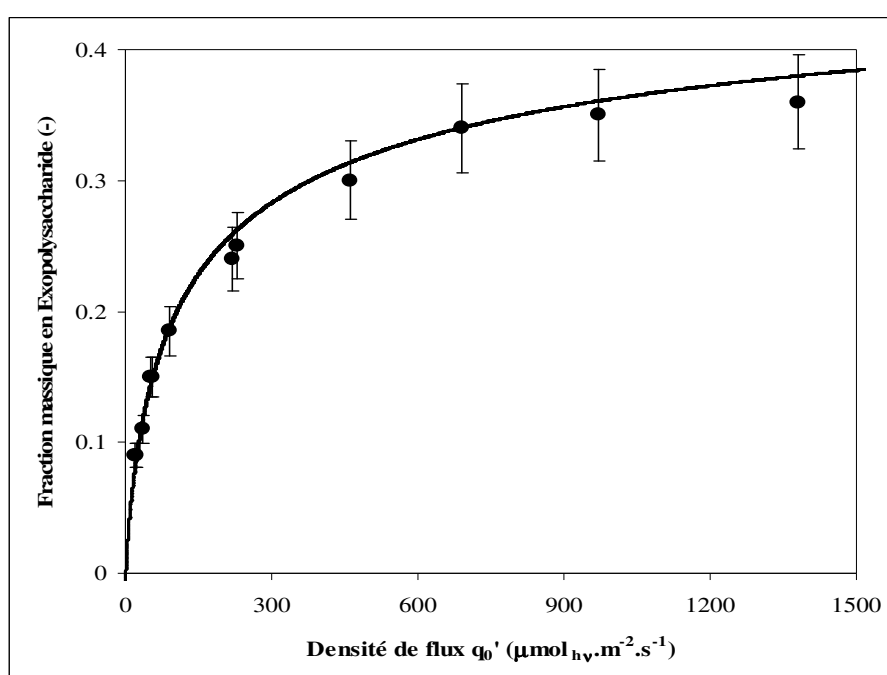


Figure IV.8 : Comparaison entre les valeurs expérimentales obtenues pour la fraction massique en exopolysaccharide (EPS) w_{EPS} dans la biomasse et la courbe théorique donnée par le modèle (éq. IV.1.17, figure IV.6), en fonction de la densité de flux incidente q_0' , sur différents réacteurs fonctionnant en limitation physique.

Malgré les incertitudes expérimentales, la figure IV.8 illustre à quel point le modèle stoechiométrique, couplé à l'utilisation de la TLPI, fournit une excellente estimation de l'évolution de la fraction en EPS dans la biomasse totale lorsque l'on augmente la densité de flux incidente. Il est à noter en effet, que les données présentées sur cette figure correspondent à nouveau à des PBR de conceptions différentes (rectangulaires, cylindriques, éclairés radialement ou latéralement, et volumes de 1 à 5 L), fonctionnant soit en discontinu, soit en continu. Ces résultats confirment, conformément à ce que nous disions plus haut, que dans les conditions de densités de flux rayonnantes généralement rencontrées, on ne dépasse jamais une valeur d'environ 0,4 kg d'EPS par kg de biomasse totale (Cogne *et al.*, 2003).

Par ailleurs, le tableau IV.4 permet de comparer les valeurs expérimentales de quotient photosynthétique obtenues par deux méthodes différentes (bilans gazeux en réacteur ouvert ou augmentation de pression en réacteur fermé) aux valeurs théoriques de la stoechiométrie modèle. On constate un bon accord, même si

malheureusement là encore, il est extrêmement difficile d'accéder à la précision nécessaire pour mesurer d'aussi subtiles variations métaboliques. En particulier, la méthode des bilans gazeux, avec les analyseurs différentiels dont nous disposons (3 chiffres significatifs seulement sur la fraction molaire), ne s'avère pas assez précise pour observer une évolution théorique de façon significative. Seule la méthode consistant à mesurer l'augmentation de pression en oxygène en réacteur fermé semble pouvoir donner satisfaction de ce point de vue, mais nous ne disposons à ce jour que de données à faibles densités de flux par cette technique (Cogne *et al.* 2005).

Densité de flux incidente en $W.m^{-2}$ ($\mu mol_{hv}.m^{-2}.s^{-1}$)	Volume (L) et mode de fonctionnement du réacteur	Quotient photosynthétique Q_P déterminé par la méthode des bilans gazeux	Quotient photosynthétique Q_P déterminé par mesure de pression totale	Valeur théorique de Q_P donnée par le modèle stoechiométrique
12 (55)	0,106 L - discontinu	-	$1,39 \pm 0,03$	1,372
23 (100)	5 L - discontinu	-	$1,40 \pm 0,06$	1,346
50* (230)	5 L - continu	$1,32 \pm 0,14$	-	1,317
75* (350)	5 L - discontinu	$1,34 \pm 0,14$	-	1,302
100* (460)	5 L - continu	$1,31 \pm 0,14$	-	1,292
150* (690)	5 L - continu	$1,29 \pm 0,13$	-	1,279

Tableau IV.4 : Comparaisons entre les valeurs de quotients photosynthétiques $Q_P = v_{O_2-X}$ obtenues expérimentalement et celles données par le modèle proposé (éqs. IV.1.17, IV.3.18 et IV.4.1) en fonction de la densité de flux incidente sur le réacteur $q_{\odot}^{(i)}$. Deux méthodes expérimentales différentes ont été utilisées, la méthode par mesure de pression permettant une meilleure précision.

(*) Ces résultats ont été obtenus sur un réacteur pour lequel les conditions aux limites ne permettaient pas de dégager une symétrie et d'avoir une densité de flux incidente homogène. Pour pouvoir comparer les valeurs à la théorie, nous avons donc procédé à une moyenne sur toute la surface du réacteur.

4.3- Équation Fondamentale des Photobioréacteurs

En 2000, le mathématicien J. Hartmanis proposait l'existence d'un principe de l'inutilité des preuves complexes qu'il énonçait ainsi : « Si un résultat théorique est difficile à prouver ou à établir, alors il n'a aucune chance d'avoir une quelconque utilité sur le plan concret ». Peu de temps après, Kreinovitch et Longpré (2000) ont effectivement prouvé par une démonstration (courte !), qui utilise les concepts et méthodes de la théorie de la complexité initiée par Kolmogorov, que si un résultat est potentiellement utile, alors il n'est pas possible qu'il possède une démonstration complexe. Cet éloge de la simplicité, aux implications philosophiques importantes en sciences, et qui revient à dire que les résultats mathématiques utiles sont toujours simples, fait aujourd'hui débat dans la communauté mathématique. Il devrait pourtant être médité plus souvent dans le domaine des sciences de l'ingénieur où l'on constate ces dernières années une importante dérive, à l'opposé de la pratique nécessaire (bien que non exclusive) d'une certaine philosophie heuristique.

Peut-on appliquer ce résultat au champ scientifique qui nous intéresse ici, celui de la modélisation cinétique des PBR ? Pour ce faire, il est nécessaire au préalable de transposer le théorème précédent à notre application, ce qui pourrait conduire à un énoncé de la forme : « si l'on est capable, par une démonstration simple, d'établir une formule générale approchée mais réaliste pour la productivité d'un PBR fonctionnant en limitation physique par le transfert de rayonnement, alors elle sera certainement d'une grande utilité pratique dans le domaine considéré ». La restriction du problème au cas de la limitation physique est bien sûr guidée par la recherche d'une relation générale, indépendante du champ de radiation dans le réacteur, ce qui n'est jamais le cas du régime cinétique. Elle n'enlève rien à l'intérêt du défi puisque nous avons déjà eu l'occasion d'expliquer que les performances cinétiques et stoechiométriques optimales d'un PBR n'étaient atteintes que dans ces conditions (tous les photons sont utilisés), et que cela correspondait à la situation pratique la plus couramment rencontrée.

La recherche d'une relation intégrale simple pour le calcul de la VVMCB requiert au préalable le développement d'une expression approchée pour le champ d'irradiance local qui sert à formuler le couplage

cinétique. En limitation physique et dans le cas d'une atténuation monodimensionnelle en coordonnées rectangulaires, nous avons déjà proposé cette approximation il y a longtemps, sous une forme compatible avec le bilan d'énergie de la phase photonique (Cornet *et al.*, 1992). Cette dernière peut donc être utilisée pour exprimer les relations locales de vitesse (IV.4.4-5) avant de réaliser l'intégrale spatiale (IV.4.3). Celle-ci devient alors très simple et, en négligeant l'irradiance du point de compensation G_C' devant la constante de saturation K' , conduit à l'approximation recherchée de la VVMCB à la place de la relation rigoureuse (IV.4.6) (dans ce cas particulier) :

$$\langle r_x \rangle = (1 - f_d) \rho_M K' \bar{\phi} \frac{2\alpha}{1+\alpha} \frac{1}{L} \ln \left[1 + \frac{q'_\infty}{K'} \right] \quad (\text{IV.4.11})$$

dans laquelle apparaît le module de diffusion linéaire (moyen spectral) $\alpha = \sqrt{Ea/(Ea + 2b_2 Es)}$ que nous avons introduit au chapitre 3 (éqs. III.2.15 et 26). Nous savons maintenant que cette relation n'est valable que pour un champ de radiation collimaté ; elle doit donc être généralisée à un champ quelconque, caractérisé par un degré de collimation n , ainsi qu'à une plus grande variété de géométries de réacteurs. Si l'on remarque que dans la relation (IV.4.11) le terme $1/L$ n'est autre que la surface spécifique éclairée a_s du réacteur rectangulaire, on peut très facilement obtenir l'équation fondamentale des PBR, valable pour un très grand choix de géométries et de conceptions différentes sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle r_x \rangle &= (1 - f_d) \rho_M K' \bar{\phi} \frac{2\alpha}{1+\alpha} a_s \varepsilon \frac{\ln \left[1 + \frac{\frac{n+2}{n+1} q'_\infty}{K'} \right]}{\left(\frac{n+2}{n+1} \right)} \\ \langle r'_x \rangle &= (1 - f_d) \rho_M K' \bar{\phi}' \frac{2\alpha}{1+\alpha} a_s \varepsilon \frac{\ln \left[1 + \frac{\frac{n+2}{n+1} q'_\infty}{K'} \right]}{\left(\frac{n+2}{n+1} \right)} \end{aligned} \quad (\text{IV.4.12})$$

dans lesquelles le degré de collimation vaut, comme défini au chapitre 3, $n = 0$ en champ diffus, et $n = \infty$ en champ collimaté. L'introduction d'un paramètre de volume ε permet de traiter au moins trois cas pratiques d'importance :

- dans le cas classique d'un réacteur entièrement rempli de mélange réactionnel et éclairé de l'extérieur, alors $\varepsilon = V_{TOT}/V_{LIQ} = 1$ et la surface spécifique éclairée a_s vaut $1/L$, $2/L$, $2/R$... respectivement pour un réacteur rectangulaire éclairé d'un côté, de 2 côtés, ou un réacteur cylindrique radialement éclairé... ;
- pour un réacteur partiellement rempli, comme par exemple un réacteur cylindrique à espace annulaire, alors $a_s = 2/R$, mais $\varepsilon = V_{TOT}/V_{LIQ} > 1$;
- pour un réacteur à éclairage interne (dont la conception sera abordée au paragraphe 6), alors a_s correspond à la surface spécifique des structures éclairantes, et ε est la fraction du volume total occupé par ces structures ($\varepsilon = V_{STRUC}/V_{TOT} < 1$) ; on obtient alors une productivité ramenée au volume total du réacteur qui est supérieur au volume de liquide.

Cette équation fondamentale des PBR est bien conforme à ce qui était recherché : sa démonstration tient en moins d'une page et sa forme générale est très simple. On retrouve néanmoins tous les ingrédients de la complexité sous jacente comme les propriétés radiatives des particules dans le module de diffusion linéaire α , le transport de photons sous forme intégrée dans le terme en logarithme, le calcul de la densité de flux incidente moyenne q'_∞ , et enfin les rendements thermodynamiques ρ_M et $\bar{\phi}^{(0)}$. Bien entendu, toutes ces données sont facilement accessibles à partir des développements théoriques présentés dans ce travail. De même, les vitesses volumétriques obtenues, relatives à la biomasse, peuvent très facilement être transposées aux autres constituants échangeables, via l'équation stoechiométrique (IV.4.1) et sa seule dépendance aux densités de flux incidentes.

La validité de l'éq. (IV.4.12) a été testée sur tous les cas pratiques du tableau IV.3 en définissant avec soin, chaque fois que nécessaire, la surface spécifique a_s , le paramètre de volume ε , ainsi que la densité de flux incidente moyenne q'_∞ . Les résultats s'avèrent globalement excellents puisque aucun écart avec les valeurs mesurées de productivités n'excède 15%, demeurant généralement dans la précision expérimentale. Ce résultat qui peut paraître assez remarquable compte tenu de la diversité de conceptions, de tailles, et de conditions

d'éclairage des PBR concernés, ouvre effectivement la voie, en accord avec le principe d'Hartmanis, à de très nombreuses applications pratiques.

L'intérêt de l'équation fondamentale (IV.4.12) s'annonce en effet considérable, aussi bien en simulation, qu'en conception ou en commande, puisqu'elle autorise une estimation rapide et fiable des performances cinétiques d'un PBR en limitation physique. De plus, si l'on raisonne en terme de performances maximales (ce qui présente une utilité indiscutable pour la conception optimale des PBR que nous aborderons en fin de chapitre), le champ d'application de l'éq. (IV.4.12) peut être étendu à tous les métabolismes de micro-organismes photosynthétiques (notamment les micro-algues), apparaissant alors comme une limite théorique, de laquelle on cherchera à se rapprocher en contrôlant le champ de radiation afin de minimiser les pertes de productivité par la respiration.

La signification physique de cette équation est simple. Elle exprime que, contrairement à une première analyse un peu rapide, les performances maximales d'un PBR qui sont toujours obtenues en limitation physique ne sont pas directement proportionnelles à la VVMAER qui peut se mettre, à l'aide du bilan d'énergie de la phase photonique (eq. III.5.8 du chap. 3) sous la forme :

$$\langle \mathcal{A}' \rangle = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \langle \mathcal{A}'_0 \rangle = \frac{2\alpha}{1+\alpha} a_s \varepsilon q'_\gamma \quad (\text{IV.4.13})$$

mais que compte tenu de la diminution du rendement quantique Φ ou Φ' en fonction de l'irradiance au sein du réacteur (voir figures IV.4.b et IV.5.b), il est nécessaire de corriger par un terme intégral logarithmique qui traduit que plus on augmente la densité de flux incidente, moins le rendement global de conversion est bon. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, la structure de l'équation fondamentale des PBR est donc non seulement parfaitement compatible avec le bilan d'énergie radiante de la phase photonique du réacteur, mais elle intègre également l'approche thermodynamique de la photosynthèse. Cette constatation glorifie l'idée que même dans le cadre d'une approche simplifiée, il est impossible d'avoir une description complète et aboutie d'un procédé sans avoir recours à l'énergétique.

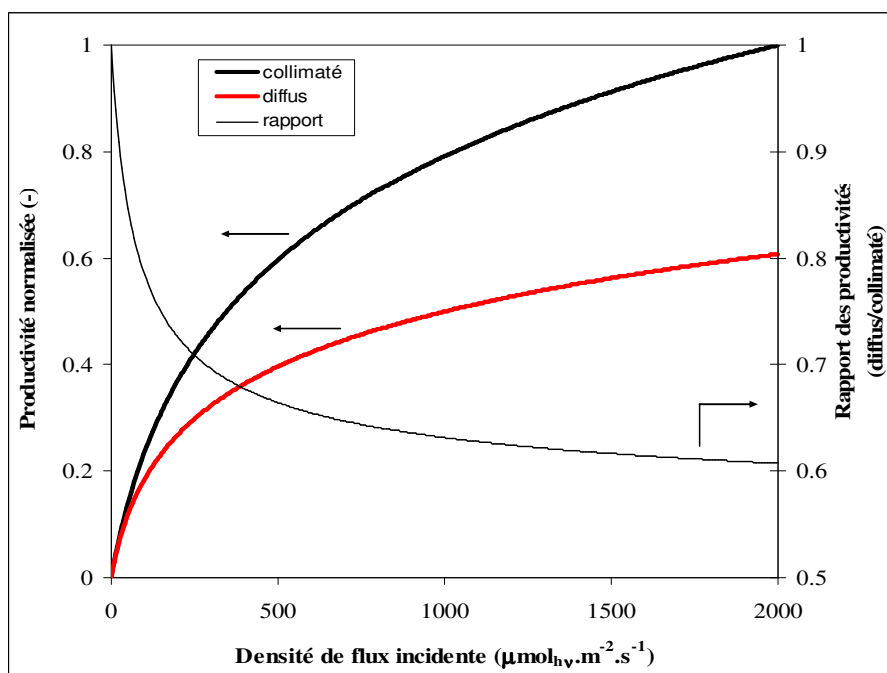


Figure IV.8 : Tracés des productivités normalisées pour un PBR de géométrie donnée en fonction de la densité de flux incidente q'_γ pour un champ de rayonnement collimaté (—) ou diffus (—), obtenues à partir de l'équation fondamentale des PBR (IV.4.12). La normalisation est réalisée par rapport à la productivité maximale qui peut être atteinte dans le réacteur (rayonnement collimaté et $q'_\gamma = 2000 \mu\text{mol}_{h\nu} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Le tracé du rapport de ces deux productivités (—) qui montre la perte de performance liée à l'existence d'un champ diffus est également représenté.

La figure IV.8, qui utilise la relation fondamentale des PBR sous forme normalisée, permet de voir comment, pour une conception donnée de réacteur (géométrie, volume mort...), il est possible d'améliorer la productivité en faisant varier la densité de flux incidente q'_{γ} dans le domaine usuel. Elle montre également l'influence de la nature du champ de radiation à densité de flux égale, l'existence d'un champ diffus étant alors défavorable aux performances du réacteur qui peuvent chuter de 30 à 40%. Ce fait s'explique aisément par la présence d'irradiances beaucoup plus élevées dans ces conditions, le rendement quantique moyen s'en trouvant ainsi diminué. Heureusement, si elle est quasiment la règle pour les applications thermiques, l'hypothèse d'un rayonnement diffus n'est que très rarement rencontrée dans le domaine des PBR puisque la plupart des techniques de génération de rayonnement visible (ou leur mise en œuvre de façon optimale) conduisent plutôt à des champs de radiation quasi-collimatés.

A l'inverse des résultats présentés sur la figure IV.8, on notera avec intérêt que si l'augmentation des performances d'un PBR n'est donc pas linéaire par rapport à la densité de flux incidente, l'éq. (IV.4.12) montre clairement qu'elle est directement proportionnelle à la surface spécifique éclairée du réacteur qui s'avère donc une des voies les plus efficaces en terme de conception, tel que nous le verrons plus loin.

Rappelons pour terminer que cette équation fondamentale des PBR (IV.4.12) n'est qu'une approximation qui a ses limites. Elle n'a en effet aucun caractère général puisque limitée au cas de la limitation physique par le transfert de rayonnement, et ne pourra donc pas être utilisée de façon prédictive dans des situations où le réacteur peut potentiellement fonctionner en régime cinétique. De plus, elle suppose que la conception du réacteur soit telle que l'on puisse définir sans trop de difficulté la surface spécifique éclairée a_s , le paramètre de volume ε , ainsi que la densité de flux incidente moyenne q'_{γ} , ce qui est toujours le cas de conceptions monodimensionnelles (pour le transfert de rayonnement) dont l'importance sera discutée au paragraphe 6 de ce chapitre.

5- Résultats Énergétiques en Photobioréacteur - Simulations

Nous avons insisté à maintes reprises sur la nécessité d'inclure l'énergétique dans un processus abouti de modélisation, notamment en ce qui concerne le cas des PBR. Au chapitre premier, les bilans locaux d'énergie interne et d'entropie ont soigneusement été formulés pour les applications mettant en œuvre le transfert de rayonnement. Nous avons ensuite établi ces mêmes bilans à l'échelle spatiale en fin de chapitre 3, à l'occasion de la discussion sur les méthodes de calcul de la VVMAER, obtenant par là même, l'expression de la fonction de dissipation pour le PBR. Cette dernière a en particulier servi à la formulation des couplages cinétique et stoechiométrique par l'utilisation de la TLPI dont l'utilité, à ce stade de notre exposé, n'est plus à démontrer. Il nous reste donc ici à exploiter les informations énergétiques obtenues lors de la modélisation du transfert des excitations dans les antennes, ainsi que celle du schéma en Z de la photosynthèse par une approche thermodynamique phénoménologique linéaire, de façon à calculer notamment l'efficacité thermodynamique du PBR. Cette donnée, qui pourra être comparée à des résultats expérimentaux variés, est en effet d'une importance considérable en vue de l'optimisation exergetique d'un PBR, en particulier lors de sa conception.

Les paragraphes 2 et 3 de ce chapitre s'intéressaient à la thermodynamique de la conversion de l'énergie rayonnante en énergie chimique (NADPH , H^+ et ATP) via un ensemble physiologiquement complexe regroupant antenne collectrice et thylacoïde. Les deux rendements résultants, le rendement photochimique primaire local ρ et l'efficacité spatiale d'utilisation des photons η_{hv} ont ainsi été clairement formulés. L'obtention de l'efficacité thermodynamique du PBR η_{th} à l'échelle spatiale ne nécessite donc plus que l'introduction de l'efficacité de l'anabolisme η_{ana} (l'utilisation des cofacteurs réduits et de l'ATP pour les synthèses cellulaires) pour couvrir la totalité de la chaîne des transformations de la photosynthèse. En tenant compte alors, dans une formulation du rayonnement obligatoirement énergétique cette fois, de la nature spectrale de la source (car toute l'analyse TLPI se réfère à un photon rouge à 680 nm), on arrive à une définition combinée de l'efficacité du réacteur sous la forme :

$$\eta_{th} = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} w_{\lambda} \lambda d\lambda}{6,8 \cdot 10^{-7} \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} w_{\lambda} d\lambda} \eta_{ana} \eta_{hv} \frac{1}{V_{\ell}} \iiint_{V_{\ell}} \rho dV = \frac{\lambda_{m,w}}{6,8 \cdot 10^{-7}} \eta_{ana} \eta_{hv} \rho_M (1 - \bar{\beta}) \quad (IV.5.1)$$

Les calculs de η_{hv} en fonction de la densité de flux incidente sur le réacteur (éq. IV.3.19) et de ρ_M (éq. IV.2.9) ont déjà largement été discutés dans ce chapitre ; le calcul de $\bar{\beta}$ peut, quant à lui, toujours s'effectuer de façon rigoureuse ou par des relations approchées comme l'éq. (IV.3.42) en limitation physique. Enfin, comme nous le précisons plus haut, il semble que toutes les régulations métaboliques qui opèrent sur le schéma en Z n'ont pour seul but que de maintenir l'efficacité η_{ana} constante. Cette constatation a déjà été formulée par Dussap (1988) lors de son étude du métabolisme aérobie à l'aide de la TLPI ; ainsi, nous utiliserons par la suite la valeur calculée par cet auteur, considérée comme relativement universelle pour la plupart des micro-organismes, soit $\eta_{ana} = 0,268$. La relation (IV.5.1) permet donc de calculer de façon entièrement prédictive l'efficacité thermodynamique d'un PBR, soit en régime cinétique, soit en limitation physique par le transfert de rayonnement. Elle ne pourra être comparée à des résultats obtenus sur divers réacteurs que si l'on est capable d'estimer η_{th} expérimentalement, en termes rigoureux de rapports de vitesses volumétriques.

Le calcul de l'efficacité thermodynamique d'un PBR à partir d'informations de vitesses expérimentales ou théoriques est en effet généralement très mal défini dans la littérature. Nous avons pourtant publié (Cornet *et al.*, 1994), sans grand succès, une expression rigoureuse établie à partir de l'analyse du bilan d'entropie et de la fonction de dissipation spatiaux. En effet, à l'aide de ces relations (III.5.20-21) démontrées au chapitre 3, et en tenant compte du second principe de la thermodynamique qui impose que la fonction de dissipation $\langle \sigma \rangle$ soit toujours positive, on doit concevoir la photosynthèse comme un processus photochimique résultant d'affinités négatives pour les réactions biochimiques ($\sum_j \langle r'_j \rangle > A_j$) et d'un terme positif représentant la VVMAER. Ainsi,

les éqs. (III.5.20-21) donnent-elles directement l'expression exacte de l'efficacité thermodynamique du réacteur sous la forme (Cornet *et al.*, 1994) :

$$\eta_{th} = \frac{\sum_{j=1}^r \sum_{p=1}^n v_{pj} \langle r'_j \rangle \tilde{\mu}_p}{\langle A \rangle - \sum_{j=1}^r \sum_{s=1}^m v_{sj} \langle r'_j \rangle \tilde{\mu}_s} \quad (IV.5.2)$$

dans laquelle les indices s et p se réfèrent respectivement aux substrats et aux produits ($v_s < 0$ et $v_p > 0$) ce qui impose bien entendu de connaître la stoechiométrie de chaque réaction j . Comme nous l'avons déjà souligné, cette équation est exploitable sous réserve d'avoir une estimation précise de la VVMAER, à partir de la phase matérielle ou de la phase photonique (voir chapitre 3, partie 5), ainsi que des modèles prédictifs d'estimation des potentiels chimiques dans les mélanges réactionnels complexes et non idéaux, tels que disponibles au laboratoire.

Ceux-ci nous ont permis de calculer l'efficacité η_{th} à partir d'un certain nombre d'expériences réalisées dans des réacteurs rectangulaires ou cylindriques éclairés latéralement, ou bien des réacteurs cylindriques éclairés radialement, toujours en condition de limitation physique par le transfert de rayonnement, garantissant une valeur unique d'efficacité par expérience. Les résultats sont reportés sur la figure IV.9 en fonction de la densité de flux incidente sur le PBR. Dans tous les cas, le potentiel chimique $\tilde{\mu}_x$ a été estimé par l'enthalpie libre standard

Δg_x^0 en fonction de la qualité de la biomasse à partir des données de Roels (1983) ; la VVMAER étant bien sûr calculée à partir des méthodes présentées au chapitre 3. Une partie des résultats de la figure IV.9 a déjà été publiée (Cornet *et al.*, 1994) mais a fait ici l'objet d'un nouveau traitement à l'aide des propriétés radiatives exactes, telles que présentées au chapitre 2. Les valeurs expérimentales obtenues à l'aide de (IV.5.2) sont alors comparées à l'expression théorique (IV.5.1) pour laquelle λ_m a été choisie pour convenir à différentes sources lumineuses, η_{hv} est calculée à l'aide de l'éq. (IV.3.19) et $\bar{\beta}$ donné par sa valeur limite (éq. IV.3.42). On constate que pour tous les réacteurs à éclairage latéral pour lesquels la relation (IV.3.42) s'applique sans restriction, l'accord est excellent. Par contre, dans le cas des réacteurs cylindriques à éclairage radial, les conditions expérimentales correspondaient à des valeurs de δR environ égales à 10, ce qui invalide le recours à cette relation. Les résultats expérimentaux doivent alors être comparés aux traits épais qui sont obtenus avec une forme

plus générale en coordonnées cylindriques de l'équation donnant $\bar{\beta}$ (éq. 10 de l'appendice IV.2), montrant à nouveau un très bon accord.

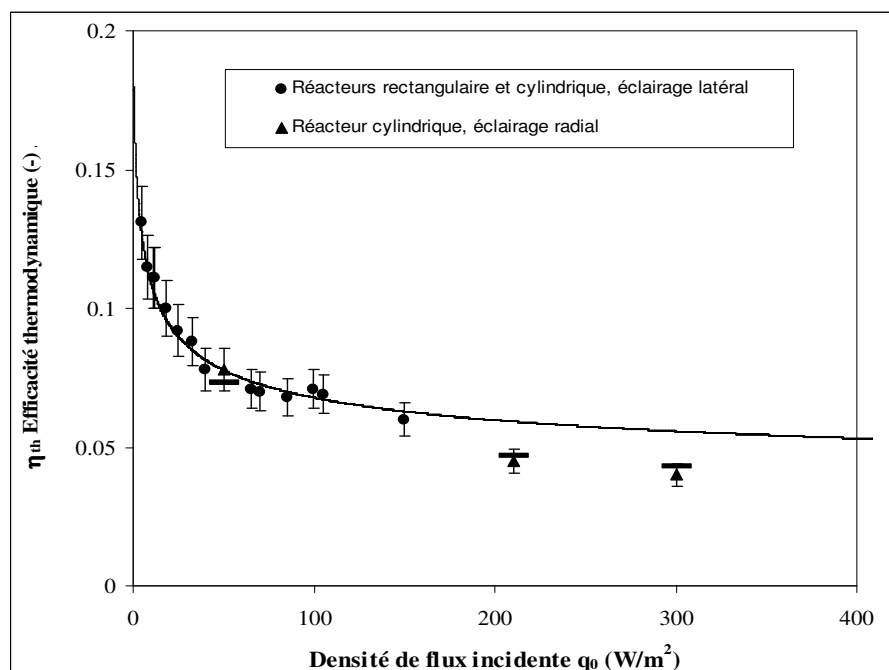


Figure IV.9 : Comparaison de l'efficacité thermodynamique d'un PBR η_{th} en fonction de la densité de flux rayonnante incidente q_0 obtenue à partir de la relation théorique (IV.5.1), avec les résultats expérimentaux données par la relation (IV.5.2).

- les données représentées par des ronds noirs correspondent à des réacteurs rectangulaires (volume 4 L) ou cylindriques (volume 5 L) éclairés latéralement pour lesquels la VVMAER a été calculée par maillage 3 D (Cornet *et al.*, 1994). Elles doivent être comparées au tracé théorique en trait fin continu (—) ;
- les données représentées par des triangles noirs correspondent à un réacteur cylindrique de 5 L éclairé radialement pour lequel la VVMAER a été calculée par approche monodimensionnelle. Elles doivent être comparées aux marques théoriques en trait épais (—) utilisant l'éq. (10) de l'appendice IV.2 pour calculer $\bar{\beta}$.

On constate globalement sur cette figure que l'efficacité thermodynamique du PBR diminue de façon très rapide avec l'augmentation de la densité de flux incidente q_0 pour passer d'environ 13% (à 4 ou 5 $W.m^{-2}$) à 4 ou 5% (vers 300 $W.m^{-2}$) suivant le type de réacteur. Cette variation d'un facteur 3 en limitation physique qui dépend essentiellement de q_0 via la valeur de $\bar{\beta}$ (qui intervient également dans le calcul de η_{th}), et qui est donc liée au champ de radiation, sera un facteur d'importance capitale lorsque nous aborderons la conception des PBR. Notons au passage que l'expression théorique (IV.5.1) permet de conclure que si aucun résultat n'est ici présenté en régime cinétique, ce cas présenterait une efficacité thermodynamique encore plus faible pour un flux donné. Cette même relation (IV.5.1) montre également que si l'efficacité thermodynamique du réacteur fonctionnant en limitation physique ne dépend, en première approximation, que de la densité de flux incidente q_0 , une fois la surface spécifique a_s fixée par conception (le produit $a_s.q_0$ déterminant $\langle \mathcal{A} \rangle$), alors la relation (IV.5.2) impose la VVMCB via la connaissance de la stoechiométrie et des potentiels chimiques. Cette constatation donne clairement, par identification, une base énergétique à la formule fondamentale des PBR (éq. IV.4.12), et exprime à nouveau que les deux seuls paramètres de conception d'un PBR sont la surface spécifique éclairée et la densité de flux incidente qui fixent à eux seuls les performances en terme de VVMCB. A l'opposé, on peut également conclure que trouver une VVMCB significativement supérieure à celle qui peut être obtenue théoriquement, soit par l'éq. (IV.4.12), soit, de façon entièrement cohérente, par une combinaison des éqs. (IV.5.1-2), correspondrait à une violation de la thermodynamique du PBR.

6- Applications à la Commande et à la Conception des Photobioréacteurs

Les paragraphes 4 et 5 de ce chapitre ont permis de montrer, en comparant des résultats expérimentaux obtenus sur des PBR très divers en termes de conception et de volume et des simulations, la robustesse et le caractère prédictif du modèle de connaissance à paramètres réifiés développé et discuté dans ce mémoire. Outre l'aspect simulation (régime dynamique ou régime stationnaire, applications cinétiques ou énergétiques), le modèle peut également être utilisé, soit pour la commande prédictive par modèle (Cornet *et al.*, 2001 ; Leclercq *et al.*, 2003 ; Cornet et Dussap, 2005), soit pour l'optimisation ou la conception des PBR. L'objectif de cette dernière partie est donc de montrer la démarche et les résultats qui peuvent être obtenus lorsqu'on exploite judicieusement pour ces deux applications le modèle qui a été développé et validé.

6.1- Régulation Prédictive Fonctionnelle des Photobioréacteurs

La commande par modèle est une stratégie de commande basée sur l'utilisation explicite d'un modèle (Richalet, 1993) pour prédire la sortie du processus sur une durée relativement importante. Plus précisément, ce n'est pas une stratégie spécifique mais un ensemble de techniques de commandes basées sur des principes communs. La commande par modèle a d'importants avantages par rapport à d'autres méthodes. Elle permet notamment :

- de résoudre des problèmes de commande pour des systèmes ayant une dynamique réputée difficile ;
- de traiter directement les systèmes multi variables ;
- d'introduire naturellement une compensation des perturbations mesurées ;
- de prendre en compte des contraintes sur une variable manipulée ou une variable contrôlée.

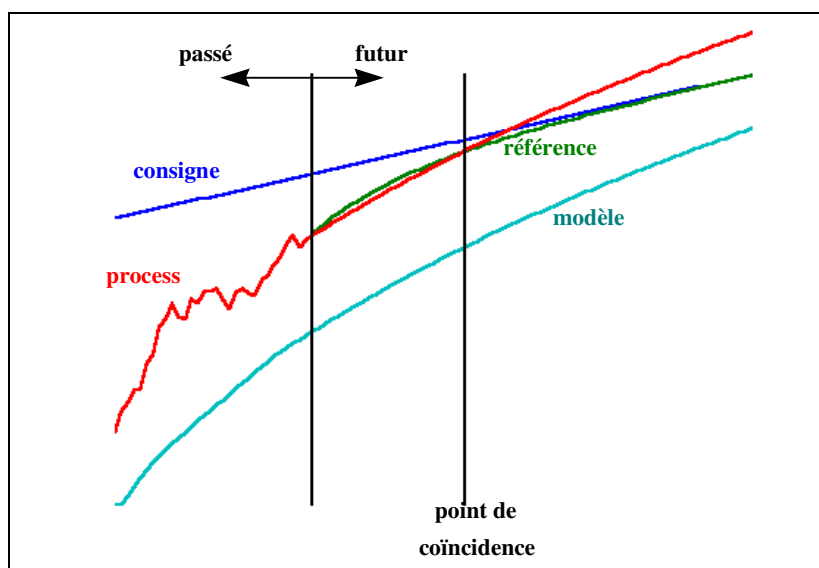


Figure IV.10 : Principe de la régulation prédictive fonctionnelle (d'après Richalet, 1993).

Par ailleurs, dans la mesure où ses principes sont facilement assimilables, la commande par modèle est particulièrement attrayante pour le personnel technique ayant des connaissances restreintes en commande ; sa mise en œuvre est faite à partir de paramètres de spécifications et non de réglage, et cette stratégie est donc parfaitement compatible avec les concepts de CAO et de station de travail de l'ingénieur. Enfin, c'est une méthodologie basée sur des principes clefs, mais qui permet l'ajout de nouvelles extensions.

Par contre, la commande par modèle nécessite un temps de calcul relativement important ce qui présente un handicap pour les processus rapides (systèmes mécaniques, robotique, ..), ce qui n'est pas le cas des PBR. Le désavantage principal est lié à la nécessité de disposer d'un modèle représentant fidèlement le comportement dynamique du procédé. Une modélisation du système est donc nécessaire, ce qui représente en général, un investissement important comme on peut s'en rendre compte à travers ce travail (même si le but initial n'était pas uniquement la commande). La mise au point de la commande par modèle est ensuite rapide puisque sa méthodologie est caractérisée par la stratégie suivante (voir figure IV.10) :

- prédiction à l'aide d'un modèle ;
- choix d'une trajectoire de référence ;
- structuration de la commande future ;
- algorithme d'optimisation du scénario de commande.

La régulation prédictive fonctionnelle (RPF) est une méthode de commande appartenant à la famille des commandes par modèle, et que nous avons utilisée lors de la mise en œuvre de la conduite des photobioréacteurs (Leclercq *et al.*, 2003). La stratégie utilisée est alors la suivante (figure IV.10) :

- A chaque instant t , estimation du comportement futur du processus sur un horizon relativement long. La prédiction utilise le modèle ; elle dépend aussi du scénario de commande que l'on désire appliquer à partir de l'instant t ;
- choix d'une trajectoire de référence pour joindre la consigne ;
- calcul du scénario de commande, déterminé de manière à minimiser l'écart entre la prédiction de la sortie du processus et la trajectoire de référence, et permettant d'atteindre cette dernière aux points de coïncidence ;
- utilisation de la première commande du scénario « optimal ». Les autres éléments ne seront pas utilisés ; toute la procédure étant réitérée à l'instant suivant $t+1$. Ce principe est appelé « stratégie à horizon glissant ».

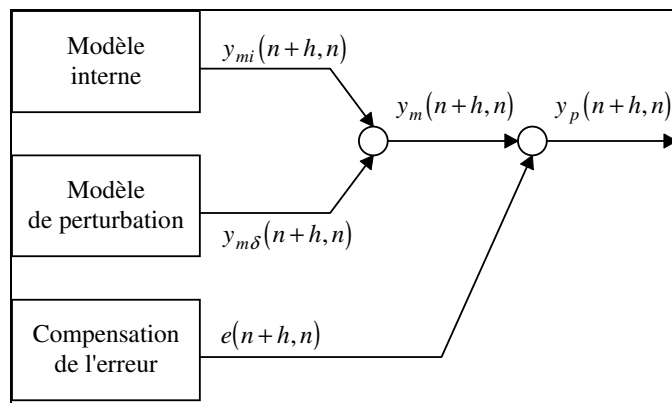


Figure IV.11 : Prédiction de la sortie du processus.

Cette approche utilise un point de coïncidence, dans le futur, qui sera repéré par son indice h ou plus généralement un ensemble de points de coïncidence noté H . La prédiction de la sortie du processus est alors définie comme la somme des trois termes suivants (figure IV.11) :

- sortie du modèle de commande (modèle interne) qui traduit la relation entre la commande et la sortie ;
- sortie du modèle de perturbation qui traduit la relation entre les perturbations mesurées et la sortie ;
- compensation de l'erreur de prédiction qui tente de décrire la partie mesurée du processus et non expliquée par les modèles précédents.

La notation $x(n+i, n)$ représente ici la prédiction de la variable x à l'instant $n+i$; la prédiction étant calculée à l'instant n .

L'ensemble de cette méthodologie peut être mis en œuvre dans le cas des PBR, notamment lorsque ceux-ci sont utilisés en vue de produire des métabolites à haute valeur ajoutée, ou bien lorsqu'ils s'intègrent dans des systèmes beaucoup plus complexes et non linéaires que sont par exemple les systèmes de support-vie biorégénératifs. En effet, contrairement à une idée répandue, la RPF peut très bien être utilisée pour des processus non linéaires comme dans le cas des PBR, mais il n'est alors pas possible d'utiliser une réponse indicée à un échelon. Il faut donc réellement pouvoir utiliser le modèle en temps réel, ce qui pose effectivement un problème de temps calcul tel que nous le signalions plus haut. Dans le cadre de nos applications pour les systèmes de support-vie avec l'ESA, la commande par modèle a été utilisée dans le groupe MELiSSA, soit pour réguler des productivités en biomasse (processus lent), soit pour contrôler les teneurs en O_2 et en CO_2 dans un compartiment « consommateur » (processus rapide). Il a été clairement établi dans ce qui précède que les étapes de calcul limitantes pour le modèle proposé sont d'une part le calcul des propriétés radiatives des micro-organismes (chapitre 2), et d'autre part le calcul du champ de radiation par résolution de l'équation de transport des photons (chapitre 3). En effet, on ne peut généralement pas se satisfaire d'une relation simplifiée de productivité en limitation physique, puisque le PBR étant intégré dans un vaste système d'opérations unitaires, il peut être amené à fonctionner en régime cinétique. Il est donc important d'avoir un modèle complet qui puisse malgré tout être rapidement calculé à chaque itération (notamment pour le contrôle d'atmosphère). Ceci est tout à fait réalisable en utilisant d'une part des propriétés radiatives moyennes (composition et longueurs d'onde) calculées *a priori* et considérées comme des constantes, et d'autre part en ayant recours aux solutions analytiques (voire numériques) que nous avons proposées pour le transfert de rayonnement monodimensionnel. Il est alors possible d'avoir un modèle d'évolution général et suffisamment fiable à très faible temps calcul qui utilise les éqs. (IV.4.6-7) pour la biomasse, voire en plus les éqs. (IV.4.9-10) pour l'oxygène ; le couplage et la stoechiométrie étant bien sûr définis grâce au modèle développé par application de la TLPI à la photosynthèse (paragraphe 3 de ce chapitre). Les deux exemples qui suivent illustrent ce qui a été réalisé en RPF avec ce type d'approche, même si les résultats obtenus à cette époque utilisaient une version plus ancienne et moins élaborée des couplages cinétiques et stoechiométriques.

6.1.1- Régulation d'une Production en Biomasse – Changement d'Échelle

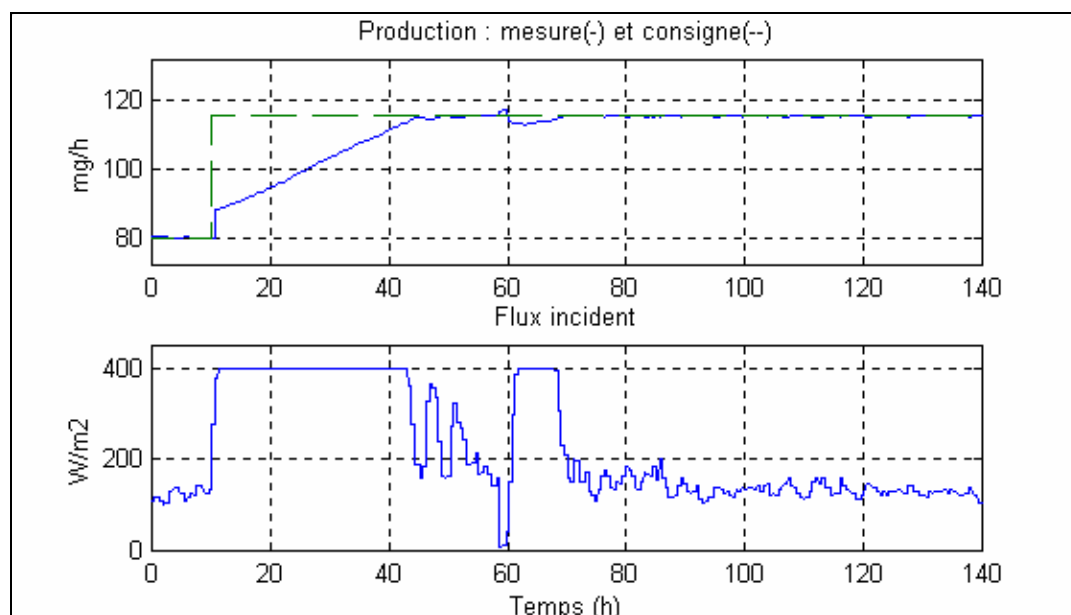


Figure IV.12 : Résultats obtenus à l'Université Autonome de Barcelone lors d'un test de validation de la commande en réponse à un échelon sur un petit photobioréacteur cylindrique de 7 L (d'après Vernerey *et al.*, 1997) le micro-organisme est *Arthrospira platensis*.

Le développement et la maîtrise d'un système de support-vie biorégénératif (très complexe et fortement non linéaire par essence) ne peuvent s'envisager qu'à l'aide de commandes très élaborées, à terme à 3 niveaux (Cornet, 1992). Sa mise au point nécessite également de nombreuses phases avec changement d'échelle, tel que cela a déjà été démontré dans le cadre du projet MELiSSA. Ces contraintes sont à l'origine du choix de la RPF pour l'ensemble des principales étapes de conversion de l'écosystème artificiel MELiSSA, et notamment pour les variables de niveau 1 impliquées dans le fonctionnement des différents PBR, comme la productivité en biomasse.

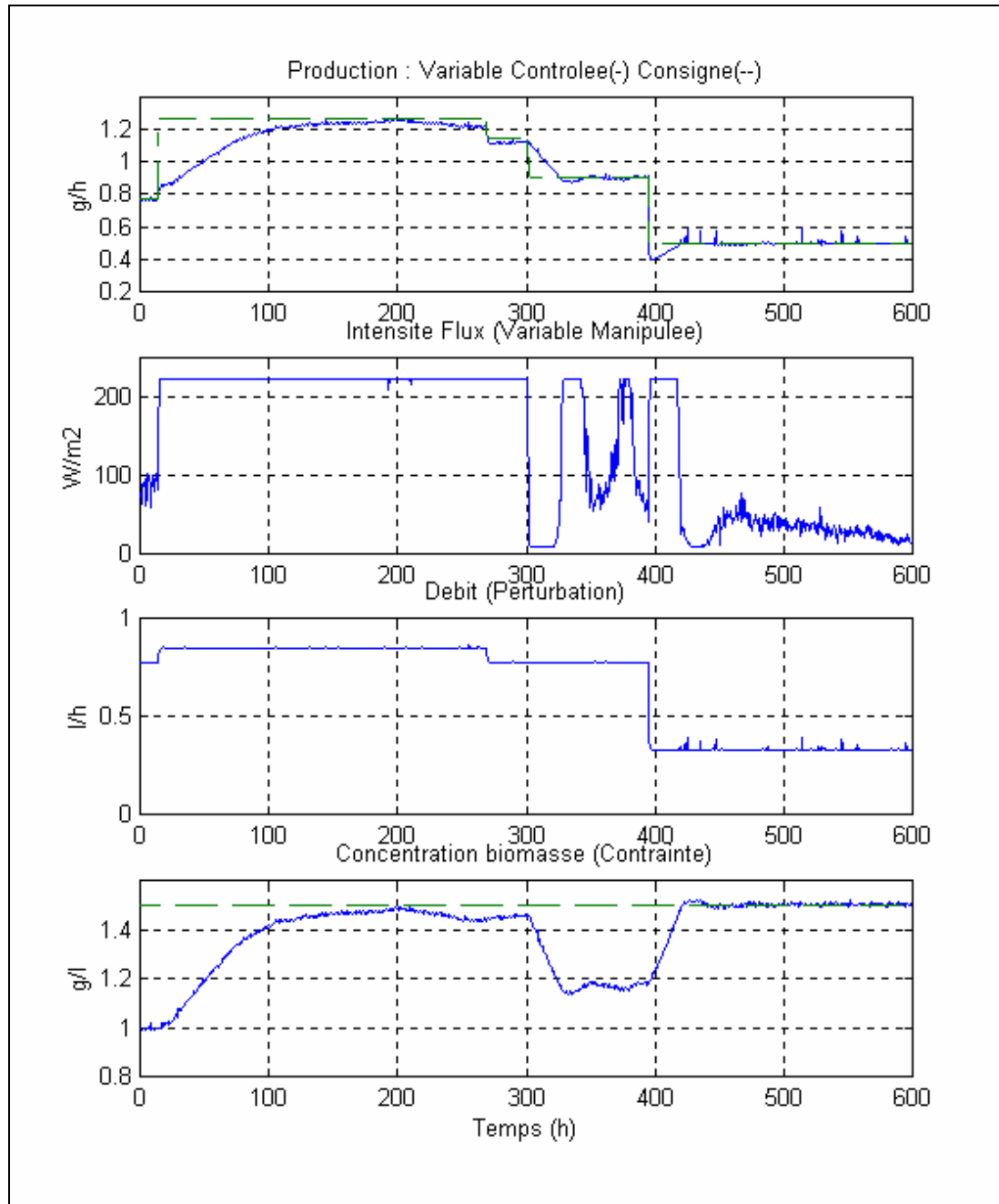


Figure IV.13 : Résultats obtenus à l'Université Autonome de Barcelone lors d'un test de validation de la commande sur un photobioréacteur pilote d'environ 80 L (d'après Mengual *et al.*, 2000). Le micro-organisme est *Arthrospira platensis*.

A ce titre, la figure IV.12 illustre un test de validation sur un échelon de production (Vernerey *et al.*, 1997) qui a été réalisé à l'Université Autonome de Barcelone sur un PBR cylindrique de 7 litres de type gazosiphon. La variable manipulée était la densité de flux lumineux incidente, contrainte à 400 W.m^{-2} et le modèle utilisé était structurellement identique à celui que nous venons de décrire. Les résultats montrent que la commande maintient bien le flux maximal jusqu'à ce que la consigne de production soit atteinte (à $t = 45 \text{ h}$), puis le flux tend à se stabiliser vers 150 W.m^{-2} pour maintenir cette production, après qu'une perturbation non mesurée (à $t = 60 \text{ h}$) a été contrée efficacement. De façon à vérifier l'intérêt de la démarche proposée pour la commande lors d'un changement d'échelle par exemple, et après la mise en service d'un nouveau photobioréacteur pilote d'environ 80 litres utiles, une série de tests plus élaborés a alors été réalisée en modifiant seulement les paramètres géométriques du modèle interne de la commande pour prendre en compte le changement de taille. La figure IV.12 illustre un test de validation sur le nouveau pilote (Mengual *et al.*, 2000). Le processus étant non linéaire (la réponse du processus dépendant de son point de fonctionnement), le test consiste donc en une série d'échelons de production positifs ou négatifs et d'ampleur variable autour de différents points de fonctionnement. Le débit qui est une perturbation du système, et que la commande prend en compte, varie aussi au cours du test. De plus, la commande doit respecter une contrainte sur une valeur maximale de la concentration en biomasse à ne pas dépasser. On constate qu'en agissant sur la densité de flux lumineux incidente, la commande (tracée dans le deuxième graphe à partir du haut de la fig. IV.12) satisfait bien la consigne (courbe pointillée du premier graphe), ainsi que la contrainte (graphe du bas), tout en prenant en compte la perturbation (troisième graphe).

Cet exemple met donc relativement bien en évidence l'aspect générique de la commande par modèle et ses principaux avantages, comme celui de permettre le réglage de la commande sur simulateur : il suffit de modifier les paramètres géométriques du modèle pour l'adapter aux modifications opérées sur le processus, ce qui supprime les réglages fastidieux sur le site. Ainsi, grâce au modèle, le nécessaire compromis entre robustesse et performance est totalement maîtrisé en simulation, avant son implantation dans le calculateur du processus.

6.1.2- Contrôle d'Atmosphère dans un Écosystème Artificiel à Deux Compartiments

En raison de la très grande complexité inhérente au contrôle de systèmes de support-vie complets, il est important de pouvoir étudier au préalable le comportement de sous-systèmes plus simples pour en tirer des enseignements aussi bien sur les plans scientifique que technologique. Cette idée a donné naissance au projet BIORAT de l'ESA, qui est en fait un projet d'écosystème limité à deux partenaires, en boucle fermée sur les gaz uniquement. En pratique, un compartiment consommateur (des souris en l'occurrence) produisant du CO_2 est connecté à un photobioréacteur producteur d'oxygène par l'intermédiaire d'un circuit gaz. En faisant varier la densité de flux lumineux incidente sur le réacteur, on espère pouvoir réguler la teneur en oxygène dans le compartiment consommateur à une valeur constante, quelle que soit l'activité des souris. Cette expérience d'apparence fort simple donne malgré tout lieu à un schéma de procédé relativement complexe (Hermans *et al.*, 2000) ; sous des formes équivalentes, elle a été tentée plusieurs fois sans grand succès depuis les années 60, notamment par la NASA et des laboratoires travaillant pour l'agence spatiale japonaise.

Notons que pour cette application, le photobioréacteur utilisé était à nouveau très différent puisqu'il s'agissait d'un prototype de réacteur rotatif de 5 L à espace annulaire et champ de centrifugation, fonctionnel en condition de microgravité pour la séparation des phases gaz et liquide.

Concernant la commande, le processus est ici plus rapide et plus complexe, car si le modèle de production de la biomasse reste inchangé (excepté à nouveau la géométrie), le gaz circule en boucle fermée entre les deux compartiments avec une dynamique qui lui est propre, caractérisée au niveau du PBR par les équations d'évolution (IV.9-10). C'est un processus à deux transferts intégrateurs, puisque d'une part, un flux lumineux constant entraîne un enrichissement permanent en oxygène en l'absence du consommateur (premier comportement intégrateur), et d'autre part, en l'absence de lumière et en présence du consommateur, le milieu s'appauvrit régulièrement en oxygène (second comportement intégrateur).

Les résultats obtenus à partir d'un modèle du même type que précédemment et incluant la production d'oxygène (éqs. IV.9-10) sont représentés sur la figure IV.14. La commande a été validée au cours d'un test de 21 jours (Hermans *et al.*, 2000) en faisant varier le nombre de souris ainsi que la consigne de teneur en oxygène dans l'atmosphère du compartiment consommateur (courbe pointillée du graphe du haut de la fig. IV.14). On observe que globalement la consigne est bien respectée, même si l'on aurait certainement pu, pour ce premier test, afficher des ambitions encore plus sévères en terme de précision. Ainsi, le succès de cette expérience, réussie pour la première fois au niveau international sur une durée aussi longue, est incontestablement lié aux

apports de la procédique, aussi bien pour l'ingénierie, l'analyse fonctionnelle et la conception de l'expérience, que pour l'utilisation de modèles de connaissance en simulation et en commande prédictive.

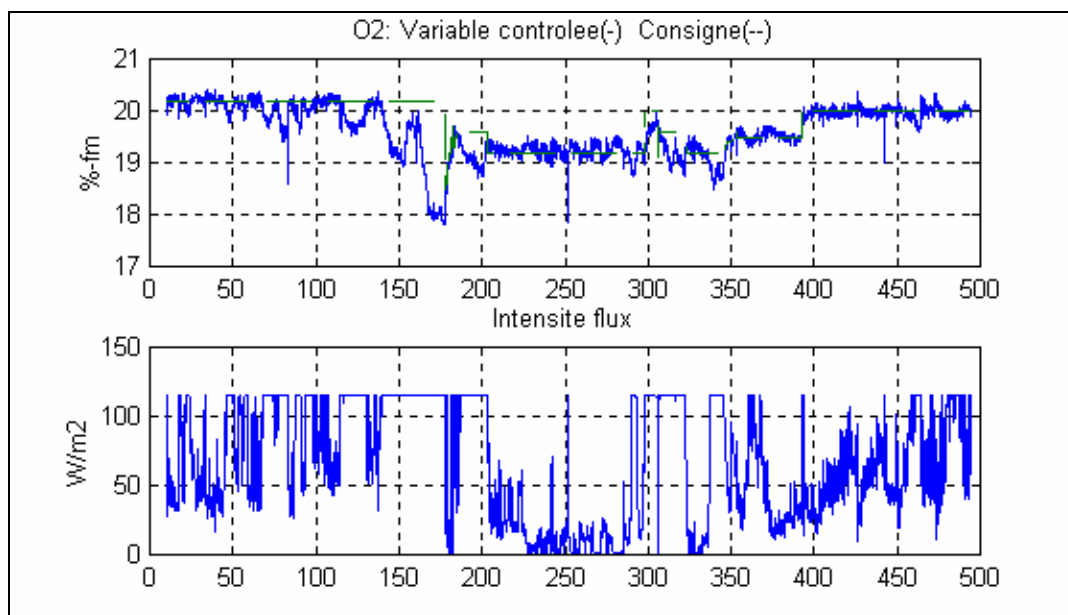


Figure IV.14 : Résultats obtenus pour le contrôle de l'atmosphère (teneur en oxygène) d'un compartiment consommateur (des souris) à l'aide d'un photobioréacteur à champ de centrifugation (5 L) et à densité de flux incidente variable (d'après Hermans *et al.*, 2000). Le micro-organisme est *Arthrospira platensis*.

6.2- Conception et Optimisation des Photobioréacteurs

Les besoins émergents liés à la culture de micro-organismes photosynthétiques (production de molécules à haute valeur ajoutée d'intérêt industriel et/ou thérapeutique, dépollution, énergie propre, régénération d'atmosphère, puits de carbone,... ou plus généralement procédés de conversion de l'énergie solaire via la biomasse) montrent que le génie des photobioréacteurs est aujourd'hui face à un défi qu'il lui faut rapidement relever (il en va rigoureusement de même pour les photoréacteurs chimiques qui présentent également de nombreuses potentialités). En effet, ces 20 dernières années, différents concepts originaux essayant de répondre plus ou moins efficacement au difficile problème que représente la conception d'un PBR ont fleuri. Sans rentrer dans une énumération exhaustive fastidieuse (bien que nous basant sur une récente étude bibliographique assez complète que nous ne pouvons malheureusement pas citer ici pour des raisons de confidentialité), il est possible de rassembler ces différents concepts en deux catégories bien distinctes, présentant chacune ses propres spécificités.

Tout d'abord les réacteurs solaires, qui peuvent être ouverts ou fermés, et dont l'immense majorité est basée sur une utilisation directe du rayonnement solaire. Ces réacteurs, même s'il existe des concepts originaux, sont essentiellement conçus comme des structures de surfaces spécifiques éclairées assez importantes (géométrie rectangulaire ou cylindrique) et fonctionnent généralement sur le principe de réacteurs piston (au sens de la procédique). Les productivités obtenues sont assez variables en fonction du degré de raffinement de leur conception (on peut, pour se faire une idée, consulter dès à présent la figure IV.19, même si celle-ci ne sera clairement discutée qu'au paragraphe 6.2.3), et vont de très faibles valeurs à des valeurs élevées pour les mieux optimisés (obligatoirement fermés). Leurs volumes sont également très variables, mais il existe de très gros réacteurs atteignant plusieurs centaines de mètres cubes.

A l'opposé, les réacteurs à éclairage artificiel sont pour l'essentiel des concepts de laboratoire de petit volume. Bien qu'il existe quelques exemples de géométrie plane, ce sont pour l'essentiel des réacteurs cylindriques (cuves agitées ou gazosiphon, concepts tubulaires), c'est-à-dire des bioréacteurs classiques éclairés de l'extérieur. Leur surface spécifique éclairée n'est généralement pas supérieure à celle des PBR solaires (voire plus faible dès que leur volume augmente), mais les productivités sont plutôt plus élevées car on peut assurer des densités de flux incidentes importantes en continu. Ils permettent également une régulation avancée de toutes les variables procédé et sont souvent stérilisables, ce qui permet d'envisager des productions répondant aux normes industrielles les plus strictes, alors que les réacteurs solaires sont limités à la culture d'organismes extrêmophiles pouvant supporter en plus d'importantes variations des conditions (pH, température,...) liées aux limites des méthodes de régulation. Ces dernières années, les principaux fabricants de bioréacteurs ont essayé de proposer des concepts de PBR artificiels stérilisables et régulés à plus grand volume, en tentant de concilier les avantages des deux approches. Néanmoins, il s'agit pour l'essentiel de réacteurs éclairés de l'extérieur, ce qui limite le volume à environ 100 litres (Sartorius BBI, Bioengineering, projet Médusa,...), et donc à des productions ridiculement faibles à l'échelle industrielle (voir une estimation des performances de ces PBR commentée au paragraphe 6.2.3 sur la figure IV.19). Cette limite technologique est en réalité liée au choix de l'utilisation directe d'un éclairage externe qui impose, comme nous l'avons vu plus haut, des dimensions caractéristiques (épaisseur optique) très faibles pour garantir une surface spécifique éclairée raisonnable. Cette approche, que nous appellerons par la suite concept surfacique (les productivités sont souvent données en $\text{kg.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) impose, de façon à avoir des volumes et des productions importants, l'immobilisation de très grandes surfaces, incompatibles avec le développement de PBR pour les applications industrielles dont nous faisons état plus haut, et ne permet donc pas l'extrapolation de réacteurs artificiels contrôlés de grand volume au-delà de quelques centaines de litres. En effet, une augmentation d'un ordre de grandeur s'accompagne irrémédiablement d'une diminution de la surface spécifique éclairée, et donc de la productivité, d'un même ordre de grandeur, conduisant alors à une extrapolation à production quasi constante.

En complète rupture avec cette méthode de conception largement répandue, il nous semble évident que chercher à obtenir des performances élevées dans un volume minimum transforme tout simplement le problème de l'éclairement en surface des PBR solaires en un problème d'éclairement en volume, alors obligatoirement interne. La surface spécifique éclairée devient alors une donnée interne au réacteur, et pourra de fait être maintenue constante lors des extrapolations de volume garantissant ainsi le maintien des productivités. Cette idée n'est bien sûr pas nouvelle ; depuis une quinzaine d'années, on assiste à de nombreuses tentatives pour développer des PBR à éclairage interne. Il s'agit pour l'essentiel de petits réacteurs de laboratoire (quelques litres) éclairés soit par des fibres optiques (Matsunaga *et al.*, 1991 ; Takano *et al.*, 1992 ; Lee et Kim, 1998 ; Ogbonna *et al.*, 1999 ; An et Kim, 2000), soit par des tubes fluorescents (Mori, 1990 ; Ogbonna *et al.*, 1996 ; Suh et Lee, 2003). Pour ces derniers, il existe quelques réalisations de plus grand volume (100 L environ, Delente, 1992 ; Hoeksema, 1992) dont la plus aboutie commercialement est certainement le réacteur ALP2 développé à l'Ifremer (Muller-Feuga *et al.*, 1998) et commercialisé maintenant par la société Infors.

Tous ces prototypes relèvent de la même tentative de concevoir (de façon malheureusement empirique) des PBR en volume, permettant des productivités importantes et extrapolables. En effet, potentiellement, les performances maximales d'un PBR fonctionnant en volume sont déterminées par la capacité à transférer plus ou moins efficacement une densité de flux de photons la plus élevée possible au sein du volume réactionnel, en augmentant au maximum la surface spécifique interne éclairée (qui peut alors être de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la surface spécifique externe). Bien entendu, dans ces conditions, il faut s'assurer du fonctionnement optimum en limitation physique, c'est-à-dire que plus on progresse dans la réalisation technologique sur la base des critères précédents, plus la concentration en biomasse correspondante dans le réacteur devra être élevée. Ainsi, en sacrifiant à une mode actuelle en procédique, on pourrait parler, pour ces concepts garantissant une production à volume minimum, d'intensification des PBR (à haute densité cellulaire). Il est malgré tout souhaitable de savoir raison garder. Compte tenu de l'efficacité thermodynamique de la photosynthèse, ainsi que de la limite technologique liée au transfert de rayonnement, les productivités qui pourraient être atteintes (même dans un système ultra optimisé, voir infra) nécessiteront obligatoirement des installations de grande taille au regard des besoins qui s'annoncent (notamment dans les secteurs de l'énergie ou de la régénération d'atmosphère qui nous intéressent ici au premier plan). Cette constatation est malheureusement générale et s'applique aussi bien à des technologies à éclairage artificiel qu'à des technologies solaires. En effet, le concept que nous venons d'esquisser ne se limite absolument pas aux applications à éclairage artificiel comme pourrait le laisser croire notre argumentaire, tant il est vrai, comme nous le verrons ultérieurement, qu'un captage optimisé du rayonnement solaire, suivi d'une dilution appropriée (contrôle du champ de radiation) au sein du volume réactionnel, est de très loin la meilleure solution, aussi bien cinétique qu'énergétique. Notamment, à une époque où l'on entend beaucoup parler de chimie verte, de biocarburants, de biomasse, d'hydrogène solaire etc., force est de constater qu'un simple calcul d'ordres de grandeur (que nos politiques ou

au moins leurs conseillers spéciaux devraient être capables de faire !) de conversion du rayonnement solaire montre, qu'en l'absence de technologies novatrices, la totalité des surfaces cultivables de la planète ne suffira pas à combler nos seuls besoins énergétiques (sans parler de notre nourriture et de nos biens d'équipements !).

Le concept de PBR à haute productivité volumique (PBR-HPV) intéresse donc aussi bien les applications solaires que celles à éclairage artificiel, c'est-à-dire tous les secteurs industriels ; il est la clé des développements de demain dans ce domaine.

6.2.1- Cahier des Charges pour la Conception de Photobioréacteurs à Haute Productivité Volumique

Le PBR-HPV dont nous venons d'esquisser les principales caractéristiques est encore un concept très abstrait. Nous savons simplement qu'il doit être éclairé de l'intérieur (ce qui justifie l'appellation volumique), et présenter une surface spécifique élevée (ce qui justifie l'appellation haute productivité) ; la conception finale devant en outre garantir une extrapolation des productivités jusqu'à la dizaine de mètres cubes. Avant de rentrer plus en détails dans l'optimisation géométrique d'un tel réacteur au paragraphe suivant, nous nous proposons ici d'en préciser le cahier des charges et de montrer ainsi qu'un certain nombre de notions ou d'options technologiques s'imposent d'elles-mêmes, par simple cheminement logique.

En premier lieu, force est de constater, qu'excepté si l'on envisage des techniques de génération de lumière directement au sein de la phase fluide (chimiluminescence, particules luminescentes...), l'existence de nombreuses structures éclairantes internes oblige à abandonner une conception en cuve agitée mécaniquement. Le choix technologique s'orientera donc vers une agitation pneumatique du milieu réactionnel par détente d'un gaz dans des colonnes à bulles ou des réacteurs gazosiphon. Ceux-ci se présentent généralement sous la forme de colonnes cylindriques avec des ratio H/D de l'ordre de 5, et des recirculations internes ou externes. Ils ont l'avantage d'être bien maîtrisés à l'échelle industrielle et de ne générer que de faibles contraintes de cisaillement ; il n'y a donc aucune raison de remettre ici en cause cette conception déjà éprouvée de réacteur.

En second lieu, il est nécessaire de préciser la notion de surface spécifique éclairée, en même temps que celle de productivité, dans un tel réacteur. En effet, pour des PBR éclairés par l'extérieur, la surface spécifique et la productivité sont naturellement ramenées au volume du mélange réactionnel (le volume utile du réacteur). Or, si l'on cherche à transposer le problème à des PBR à éclairage interne, on s'aperçoit que, quelle que soit la conception envisagée, on obtiendra toujours un meilleur résultat en diminuant la dimension caractéristique des structures éclairantes et en augmentant leur nombre à l'intérieur du réacteur. Cette approche du problème est donc stérile puisque la conception qui conduit aux meilleures productivités est celle qui tend vers un volume nul en milieu réactionnel ! Il est donc important de surmonter cette difficulté, c'est-à-dire de trouver des définitions cohérentes de la surface spécifique et de la productivité qui permettent à la fois la recherche d'un nombre de structures optimum, ainsi qu'une estimation des performances du PBR. De façon à nouveau évidente (nous avons déjà abordé le sujet au paragraphe 4.3 traitant de l'équation fondamentale des PBR, éq. IV.4.12), il suffit de ramener la productivité au volume total du réacteur incluant à la fois le milieu réactionnel et le volume des structures éclairantes (on pourra même envisager si les contraintes l'imposent de prendre en compte le volume lié à la génération du rayonnement s'il est extérieur au réacteur) pour tourner ce problème à notre avantage. En effet, une définition de productivité en volume total $< r_{X,TOT} >$ nécessitant de définir la surface spécifique [en m² de surface éclairée par m³ de volume total] à l'aide de :

$$a_{TOT} = a_{STRUC} \mathcal{E} \quad (IV.6.1)$$

où la fraction volumique occupée par les structures éclairantes \mathcal{E} est donnée par :

$$\mathcal{E} = V_{STRUC} / V_{TOT} \quad (IV.6.2)$$

est non seulement très générale (elle englobe les cas plus simples), mais représente la seule alternative à une possible optimisation du concept de PBR-HPV. Si l'on accepte cette définition, il est instructif d'essayer de situer de façon préliminaire les performances relatives des PBR commerciaux cités plus haut (qu'ils soient par conception à éclairage externe ou interne). Cette tâche est possible à partir des logiciels dont nous disposons au laboratoire (voire même à partir de l'équation fondamentale des PBR), et si l'on se contente d'estimations, à partir de la connaissance des caractéristiques techniques des réacteurs fournies par les fabricants. Ainsi, les performances maximales de ces réacteurs ramenées au volume total (milieu réactionnel et système d'éclairage)

pour être comparables, ont été évaluées et sont représentées sur la figure IV.19 (en fin de chapitre). On constate de façon surprenante que, malgré des options techniques très différentes à éclairage externe (géométrie plane pour Sartorius BBI ; géométrie cylindrique pour Bioengineering) ou interne (Alpfors), les résultats obtenus sont très proches. Cette observation confirme en même temps l'intérêt du choix de notre échelle de comparaison, et la difficulté qu'il y a, déjà à une échelle de 100 litres, de se démarquer en terme d'efficacité (et non d'originalité). Si de plus on compare ces performances à celles de la moyenne ou de l'optimum que l'on peut attendre des PBR solaires (même si notre définition de productivité est ici extrêmement favorable à ceux-ci pour lesquels le volume total est directement le volume réactionnel), on constate que les PBR commerciaux à éclairage artificiel présentent des performances très moyennes, et qu'un premier saut technologique consistera simplement à chercher à atteindre les meilleurs résultats des PBR solaires ! En remarquant ainsi sur la figure IV.19 que même à l'échelle de 100 litres, il faut gagner environ un facteur 10, on mesure l'ampleur de la tâche à accomplir.

Enfin, en dernier lieu, il est possible de tirer de nombreux enseignements des résultats théoriques que nous avons obtenus en développant une approche thermodynamique des couplages cinétique, stoechiométrique, et énergétique au paragraphe 3 (et validés aux paragraphes 4 et 5). En effet, nous y avons démontré que le fonctionnement optimal d'un PBR (pour les trois aspects) dépendait avant tout de la maîtrise que l'on pouvait avoir dans le contrôle du champ de radiation (fonctionnement idéal que nous appelons « luminostat »). Celui-ci est fixé par la géométrie du réacteur, les densités de flux incidentes et la concentration en biomasse. Nous avons montré qu'il était possible d'agréger ces trois paramètres dans la recherche du réacteur idéal en essayant de dégager des symétries internes du champ conduisant à un transfert monodimensionnel, tout en garantissant le fonctionnement en limitation physique. Ces deux critères très simples imposent, pour le premier, de rechercher des géométries d'éclairage générant des densités de flux homogènes et un champ monodimensionnel qui ne pourra d'ailleurs être maintenu qu'avec des réacteurs de type parfaitement mélangé (concentrations homogènes), et pour le second, de pouvoir atteindre des densités cellulaires d'autant plus élevées que les systèmes d'éclairages envisagés seront performants. La nécessité d'avoir un champ de concentration homogène élimine donc définitivement les concepts de réacteurs tubulaires (piston) qui apparaissent en regard de ces critères mal adaptés pour la mise en œuvre optimale de réactions photocatalytiques ; nous avons d'ailleurs déjà implicitement rejeté plus haut ce concept surfacique. De plus, la recherche de structures générant des champs de radiation à symétrie de révolution et à haute surface spécifique, restreint le problème aux seules géométries cylindrique et sphérique, qui correspondent d'ailleurs toutes les deux à des solutions technologiques existantes.

Les structures éclairantes sphériques ou quasi-sphériques tout d'abord, peuvent correspondre, nous l'avons déjà évoqué, à des particules de matériaux fluorescents (de taille micrométrique ou quantum dots), ou phosphorescents, voire à des gouttes de phase organique dispersée dans la phase aqueuse au sein desquelles ont lieu des réactions de chimiluminescence. Malheureusement, si l'utilisation de particules fluorescentes permet d'espérer des surfaces spécifiques très élevées (10^5 à 10^7 m⁻¹), elle nécessite une excitation in situ par un rayonnement, ce qui ne fait donc que nous ramener au problème initial. De plus il s'agit obligatoirement d'un rayonnement énergétique (UV ou RX), donc incompatible avec l'utilisation de micro-organismes. A l'opposé, l'utilisation de particules phosphorescentes, qui fournit également des surfaces spécifiques importantes, permet une excitation ex situ (avant introduction dans le réacteur), mais les intensités lumineuses maximales atteintes demeurent ridiculement faibles et décroissent assez rapidement dans le temps. La voie de la chimiluminescence est celle que nous avons explorée de façon la plus complète. En effet, après avoir testé de très nombreux systèmes réactionnels potentiellement intéressants, nous avons réussi à sélectionner et à mettre en œuvre une réaction lumineuse en phase organique dont le spectre d'émission (entre 400 et 650 nm) est bien adapté à la photosynthèse. Ainsi, a-t-il été possible, après modélisation des cinétiques, de faire fonctionner un petit réacteur parfaitement mélangé, contenant une émulsion eau/phase organique (surface spécifique environ 2000 m⁻¹), en mode chemostat, et pour lequel la densité de flux incidente émise par les gouttes a été estimée à environ 5 W/m², ce qui correspondait à l'objectif de faisabilité. Néanmoins, cette approche présente de nombreux inconvénients dont la grande complexité des réactions lumineuses - il s'agissait ici d'un mélange réactionnel BPEN (5,12-bis(phényléthynyl)-naphtacène), TCPO (bis(2,4,6-trichlorophényl)oxalate) et peroxyde d'hydrogène solubilisé dans un mélange benzoate d'éthyle / 3-méthylpentan-3-ol (75/25) – le coût des produits, la toxicité de certains composants qui peuvent migrer en phase aqueuse, la difficulté de régénération de l'oxalate d'ester, etc. Cette solution n'a finalement pas été jugée réaliste non plus, si bien qu'aujourd'hui, nous n'avons pas d'exemple probant à proposer pour illustrer une mise en œuvre de génération in situ via une géométrie sphérique.

Les structures éclairantes de type cylindrique sont quant à elles essentiellement des structures rigides. Il peut s'agir de fibres optiques à diffusion latérale (FODL), de tubes fluorescents ou néon, voire même de fils électroluminescents (FEL) en plein développement. Ces solutions techniques qui nous semblent aujourd'hui plus réalistes vont donc orienter la suite de notre présentation vers la géométrie cylindrique, même si à chaque étape importante, nous reviendrons sur les relations équivalentes en système sphérique, en vue de conférer à la méthode un caractère généraliste.

Le choix que nous avons fait de ne retenir que la géométrie cylindrique (et accessoirement sphérique) permet maintenant de préciser les notions de surface spécifique éclairée et de fraction volumique des structures que nous avons introduites plus haut. En effet, dans le cas d'un éclairage par des structures cylindriques en maille triangulaire, ces deux grandeurs définies par les éqs. (IV.6.1-2) deviennent :

$$a_{STRUC} = \frac{4}{d_s} \quad (\text{IV.6.3})$$

où d_s est le diamètre des structures qui génèrent le rayonnement, et :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \left[1 + \frac{d_i}{d_s} \right]^{-2} = \frac{\pi}{2} \tan\left(\frac{\pi}{6}\right) \left[1 + \frac{d_i}{d_s} \right]^{-2} \quad (\text{IV.6.4})$$

où d_i est la distance entre les structures éclairantes et ε_{\max} est la fraction volumique maximale occupée par les structures lorsqu'elles se touchent ($d_i = 0$). De la même façon, en géométrie sphérique, en considérant le diamètre de la sphère d_s , on obtient les relations équivalentes :

$$a_{STRUC} = \frac{6}{d_s} \quad (\text{IV.6.5})$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \left[1 + \frac{d_i}{d_s} \right]^{-3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left[1 + \frac{d_i}{d_s} \right]^{-3} \quad (\text{IV.6.6})$$

On constate dès à présent sur ces relations, qu'à densité de flux incidente constante, les performances d'un PBR-HPV en limitation physique ne dépendront que des deux dimensions caractéristiques d_s et d_i , et que d'autre part, il suffira d'être capable de les maintenir constantes lors des changements d'échelle pour garantir une extrapolation à productivité constante par similitude géométrique, ce qui est un des critères principaux de notre cahier des charges.

Pour terminer cette partie, il est important de mentionner un certain nombre de points critiques qui ne concernent plus directement l'éclairage en tant que variable clé du dimensionnement, mais indirectement par la présence de structures internes, et qui devront également être intégrés et traités dans le cahier des charges pour obtenir un réacteur fonctionnel.

Le premier d'entre eux concerne l'hydrodynamique au sens très général. Nous entendons par là aussi bien la maîtrise du mélange (par système pneumatique) qui garantit les conditions optimales de transfert de masse aux cellules ainsi qu'un environnement homogène et un bon contrôle thermique au sein d'un réacteur encombré de nombreuses structures, que la prise en compte des contraintes de cisaillement pour de nombreux micro-organismes photosynthétiques. Plus complexe encore est l'hydrodynamique diphasique gaz-liquide qui devra garantir l'efficacité des transferts de masse entre phases dans les nombreuses applications où ils peuvent devenir une limitation physique. Ce point crucial nécessite le développement de contacteurs gaz-liquide efficaces (ce qui discrédite à nouveau ici la solution technologique du réacteur tubulaire) malgré la présence des structures éclairantes. Il est évident à ce stade que la connaissance accumulée au cours des 20 dernières années sur les réacteurs diphasiques est totalement ou partiellement remise en cause par le concept de PBR à éclairage interne que nous proposons, et nécessitera de nombreux développements originaux. Enfin, le couplage hydrodynamique dont nous avons fait état au début de ce chapitre devrait pouvoir être exclu ici des préoccupations principales, puisque l'objectif avoué dans la recherche du fonctionnement optimum par le contrôle du champ de radiation en luminostat, consiste à définir une conception dans laquelle le réacteur fonctionne rigoureusement au point de limitation physique (contrôle du point de compensation), mais sans zone sombre néfaste à la réaction photocatalytique (voir infra) et susceptible de générer ce couplage.

La présence de nombreuses structures éclairantes plus ou moins rigides à l'intérieur du réacteur peut également conduire à différents problèmes d'adhésion des micro-organismes ou d'accumulation de biomasse dans certaines zones du réacteur. Il est évident que ces aspects qui peuvent dépendre de nombreux facteurs, comme la température de surface des structures rayonnantes, leur espacement d_i , l'efficacité de l'agitation..., devront être pris en considération dans le développement des PBR-HPV, en relation avec une meilleure connaissance des mécanismes physiologiques qui peuvent être à l'origine de ces comportements.

La stérilisation, le nettoyage en place et la sécurité doivent pouvoir à terme être réalisés avec les exigences industrielles les plus sévères, ce qui imposera, en plus des contraintes technologiques liées au design,

soit des contraintes sur le choix des matériaux (résistances thermique et mécanique), soit des contraintes sur les méthodes de stérilisation.

Enfin, le contrôle thermique des réacteurs envisagés sera loin d'être aussi trivial que celui des bioréacteurs classiques. En tout état de cause, les solutions techniques apportées différeront fortement selon qu'il s'agira de captage solaire ou de génération artificielle externe ou interne. Dans ce dernier cas, les puissances à évacuer peuvent être extrêmement importantes comme nous le verrons plus loin.

Tous ces paramètres, reliés à l'existence d'un système d'éclairage interne, même s'ils sont loin d'être négligeables, ne remettent pas en cause le concept de PBR-HPV tel que nous l'avons défini jusqu'à présent. Ils se situent en effet à un niveau secondaire et n'interfèrent pas ou peu sur le design du réacteur qui reste fixé par le champ de radiation. Ils pourront tout au plus servir à orienter les choix technologiques futurs, et hormis dans ce sens, nous ne reviendrons plus sur ces aspects dans la suite de ce mémoire.

6.2.2- Conception Optimale des Photobioréacteurs par Approche Constructale

L'étude et la modélisation déterministe des formes naturelles est une discipline nouvelle (Petitot, 1985 et 1989) qui puise ses racines dans les récents développements qu'a connue la théorie des systèmes dynamiques non linéaires et ses implications dans l'organisation des structures spatio-temporelles. Deux écoles, pourtant complémentaires, s'affrontent sur ce sujet.

Tout d'abord, une approche physique issue notamment de l'école de Bruxelles mais qui compte aujourd'hui de nombreuses ramifications. Toute forme naturelle est considérée dans ce cas comme un système organisé à deux niveaux de réalité : un niveau microscopique complexe correspondant à la physique fondamentale du système (génophysique), et un niveau macroscopique, de nature morphologique (phénophysique). Ce dernier niveau est organisé autour des singularités de la physique sous-jacente qui supportent l'information et sont donc phénoménologiquement dominantes. Ainsi, la modélisation mathématique du niveau microscopique porte en elle les principes de l'émergence du phénophysique qui ne peut apparaître que par l'existence, à son niveau, de contraintes formelles mathématiquement formulables. La phénophysique est donc reliée à une morphodynamique basée sur la théorie des systèmes à dynamique rapide et à petite échelle caractérisant toute description microscopique de la physique. Une telle conception met donc en avant le rapport profond qui existe dans toute la physique entre géométrie et énergétique d'une part et sous-entend très clairement d'autre part, que toute forme naturelle est un cas typique de processus irréversible.

En parallèle, il existe une approche mathématique, développée originellement par R. Thom et sa théorie des catastrophes qui préfère reformuler l'approche précédente en termes géométrico-topologiques, donnant alors naissance à une sémiophysique (Thom, 1972 et 1980).

Malheureusement, si ces travaux remarquables présentent un intérêt fondamental indéniable, ils demeurent néanmoins très théoriques, voire axiomatiques ; ils sont de plus limités par essence à l'étude des formes naturelles, sans qu'il soit possible d'y déceler une procédure simple et générale permettant d'aider l'ingénieur en quête d'outils conceptuels pour l'optimisation des formes artificielles. A contrario, il dispose depuis peu de la toute nouvelle théorie constructale développée par Adrian Bejan (2000) et qui répond exactement aux besoins de l'ingénierie dans ce domaine. Loin de s'opposer à l'approche phénophysique évoquée plus haut, elle en reprend les fondements épistémologiques, mais en termes beaucoup plus simples (elle se limite à l'étude des architectures globales sans tenir compte des fluctuations locales), en ce sens qu'elle repose sur la physique classique et la thermodynamique couplées à des méthodes variationnelles d'optimisation qui s'imposent de plus en plus comme l'outil fondamental de la physique moderne, tous domaines confondus (Yourgrau et Mandelstam, 1979 ; Lemons, 1997 ; Basdevant, 2005). Il serait hors de propos de rentrer ici dans une étude exhaustive de la théorie, ainsi que des nombreux résultats qu'elle a d'ores et déjà permis d'obtenir, que ce soit pour la conception de formes artificielles ou la modélisation de formes naturelles (Bejan, 1997 ; Bejan et Tondeur, 1998 ; Bejan, 2000). Notons cependant au passage qu'il y a un certain plaisir à constater les succès obtenus sur de nombreuses structures naturelles par une approche issue de l'énergétique et des sciences pour l'ingénieur, un siècle après son divorce, en France, d'avec la Science officielle fondamentale ! Nous nous contenterons donc ici de préciser, avant de la mettre en œuvre pour notre application, que la théorie constructale est basée sur des optimisations géométriques sous contraintes successives (numériques ou analytiques) à différentes échelles, pour atteindre un objectif global bien spécifié à l'avance, et en partant de la plus petite échelle physique du système jusqu'à la plus grande (l'objet final). Ce dernier point, qui est un des fondements importants de la théorie, suppose comme nous l'avons dit plus haut, que le déterminisme géométrique a un sens

(il y a une direction privilégiée au temps lors de la création spatio-temporelle d'une structure géométrique, en plein accord avec l'approche phénoménologique), et que ce sens est opposé à celui de la théorie fractale et à son autosimilarité des échelles (l'auteur s'est d'ailleurs inspiré de ce paradoxe dans le choix du nom qu'il a donné à sa théorie).

Pour l'application qui nous intéresse, et compte tenu du choix de géométrie qui a été discuté au paragraphe précédent, il s'agit de concevoir le meilleur arrangement possible (la contrainte globale) de structures cylindriques tubulaires éclairantes au sein d'un PBR lui-même de forme cylindrique (avec un ratio H/D standard pour un contacteur gaz-liquide) en optimisant la dilution du rayonnement au sein du volume réactionnel. L'objectif est sans conteste la maximisation de la VVMCB ramenée au volume total du réacteur $\langle r_{X,TOT} \rangle$, correspondant aux performances de productivité les plus élevées possibles pour ce type de concept. On pourra également souhaiter maximiser, comme objectif secondaire (ou si la contrainte énergétique prime), l'efficacité exergétique du réacteur η_{th} . Il n'est pas nécessaire de revenir ici sur un des résultats déterminants qui a été acquis tout au long de ce chapitre et qui montre que les deux objectifs envisagés nécessitent *a minima* d'avoir un réacteur fonctionnant en limitation physique par le transfert de rayonnement. A contrario, on sait que l'existence de zones sombres à l'intérieur du réacteur est néfaste puisqu'elle conduit pour le moins à du volume improductif (procaryotes), voire au pire, à une diminution de la productivité par respiration (eucaryotes). La contrainte locale du problème est donc facile à définir dans ces conditions : il suffit que nulle part dans le réacteur ne règne une irradiance inférieure à l'irradiance de compensation G_C . Ainsi défini, le problème tridimensionnel que nous envisageons de traiter est du type « flux point à volume », identique au problème originel de refroidissement par conduction développé par Bejan (1997), mais avec un flux en sens inverse (le milieu réactionnel est un puits pour le rayonnement au lieu d'une source de chaleur pour Bejan). Il met en œuvre trois variables « design » à optimiser que sont (voir la figure IV.15) :

- la distance entre chaque structure éclairante d_i ;
- le diamètre d_s et la hauteur H de ces structures.

De même, il apparaît deux variables « procédé » incontournables dans notre problème que sont la densité de flux incidente $q_{\odot}^{(i)}$ (un premier degré de liberté lié malgré tout à l'énergétique d'une technologie donnée) et la concentration en biomasse C_X . Néanmoins, ce problème qui est connu pour conduire à des structures optimisées géométriquement complexes (Bejan, 1997 et 2000), peut être grandement simplifié s'il est possible de supposer le champ de rayonnement homogène suivant la hauteur H du PBR. Cette hypothèse, qui correspond parfaitement à notre concept du contrôle du champ de radiation (luminostat) et donc à nos objectifs initiaux, peut être vérifiée à condition que d'une part on soit capable de générer une densité de flux homogène sur toute la longueur de la structure, et que d'autre part, le champ de concentration soit homogène à l'intérieur du réacteur et constant dans le temps. Concernant la première condition, il s'agit d'un problème technologique qui est moins trivial à respecter pour des FODL que pour des tubes fluorescents, mais dont nous verrons par la suite qu'il peut être considéré comme résolu (ce qui revient à considérer l'absence de résistance au transfert de photons au sein des structures éclairantes). La condition sur le champ de concentration homogène correspond au cas d'un réacteur parfaitement mélangé dont nous avons déjà grandement vanté les mérites en terme de contrôle du champ et dont nous avons dit qu'il était partie intégrante du concept de PBR-HPV. Enfin, la nécessité d'avoir une concentration constante dans le temps est une caractéristique des réacteurs fonctionnant en continu qui apparaît donc ici comme étant de très loin le mode de fonctionnement à privilégier pour atteindre les objectifs que nous nous sommes donnés. Nous retiendrons ainsi par la suite ce fonctionnement comme étant le fonctionnement idéal d'un PBR-HPV ; il est bien évident que cela ne remet pas en cause le caractère général de la démarche développée ici et que l'approche et les résultats obtenus pourront être adaptés au cas de réacteurs fonctionnant en discontinu ou en semi continu, si les besoins de la production l'imposent, dans un processus d'optimisation cependant plus complexe.

La simplification importante que nous venons de valider ramène donc à un problème du type « flux surface à volume » dans la classification de Bejan (2000), avec dans notre cas, plus que deux variables design (figure IV.15) d_i et d_s , et les deux variables procédé inchangées $q_{\odot}^{(i)}$ et C_X responsables du contrôle du champ de rayonnement. Elle conduit à considérer que le champ de radiation dans le réacteur ne dépend plus que de deux dimensions (problème bidimensionnel) : le rayon r autour d'une structure donnée (en rouge sur la figure IV.15) de diamètre d_s , et l'angle θ dans le plan perpendiculaire à son axe de symétrie. De plus, la concentration en biomasse supposée constante (rendant le problème linéaire) introduit un deuxième degré de liberté puisque sa valeur devra être choisie *a priori*. Il est en effet impensable d'envisager optimiser le champ de rayonnement en fixant la variable design d_i (la seule autre variable influant sur le champ de radiation une fois $q_{\odot}^{(i)}$ fixé) puisque la recherche de sa valeur optimale est justement l'objet de l'étude. Dans ces conditions, la plus petite échelle

physique du système sera obtenue (si le milieu est suffisamment absorbant) en décrivant rigoureusement le champ de rayonnement compris entre une structure centrale et ses six voisines (figure IV.15), ce qui permettra alors d'appliquer la contrainte locale pour la détermination optimale de la distance d_i . Il s'agit alors d'un problème bidimensionnel complexe qui nécessite de recourir à des méthodes numériques sophistiquées (éléments finis, Monte Carlo, ordonnées discrètes), telles qu'elles ont été présentées au chapitre 3, en vue d'étudier la localisation spatiale d'irradiances inférieures à G_C . Cette optimisation numérique de la plus petite échelle est néanmoins souvent pratiquée dans les nombreux exemples développés par Bejan (2000), notamment dans le cas de la recherche de points chauds pour le refroidissement conductif de microstructures électroniques (Bejan, 1997).

Cependant, si l'on pense à intégrer la contrainte locale dès ce stade, il est possible de simplifier encore une fois la démarche d'optimisation. Cette contrainte stipule en effet, nous l'avons dit, qu'il est nécessaire de vérifier à la fois globalement un fonctionnement en limitation physique, mais sans laisser apparaître de zone où l'irradiance serait inférieure à l'irradiance de compensation. En conséquence, on s'intéresse donc à une situation où, en tendant progressivement vers la limitation physique, le champ de rayonnement angulaire autour de la structure privilégiée (figure IV.15) est de plus en plus symétrique en θ (il l'est rigoureusement en limitation physique car chaque structure se comporte alors indépendamment des autres). Comme seul cet état final nous intéresse, on pourra procéder avec une approximation pseudo monodimensionnelle (le champ ne dépend plus que du rayon en première approximation) tout en gardant une précision largement suffisante en vue de l'objectif recherché. Dans ce cadre, la plus petite échelle se réduit à l'étude de l'atténuation du champ de radiation entre une au choix parmi les six paires de structures éclairantes de la maille de base (figure IV.15). En réalité, on pourrait dans ce cas envisager de traiter le cas d'une structure seule, sans interaction aucune avec ses voisines, mais dans le cas de micro-organismes qui présentent des irradiances de compensation G_C relativement élevées, il est préférable de tenir compte de l'influence des structures en vis-à-vis pour une méthode plus générale. La contrainte locale impose alors simplement, compte tenu de ce qui a été dit :

$$(d_i)_{opt} = 2r_C \quad (\text{IV.6.7})$$

où r_C est la distance correspondant à l'atténuation du champ de rayonnement jusqu'à l'irradiance de compensation, puisque, le problème étant symétrique si toutes les structures présentent la même densité de flux incidente q_\odot^0 , cette distance est située rigoureusement au milieu de la distance $(d_i)_{opt}$.

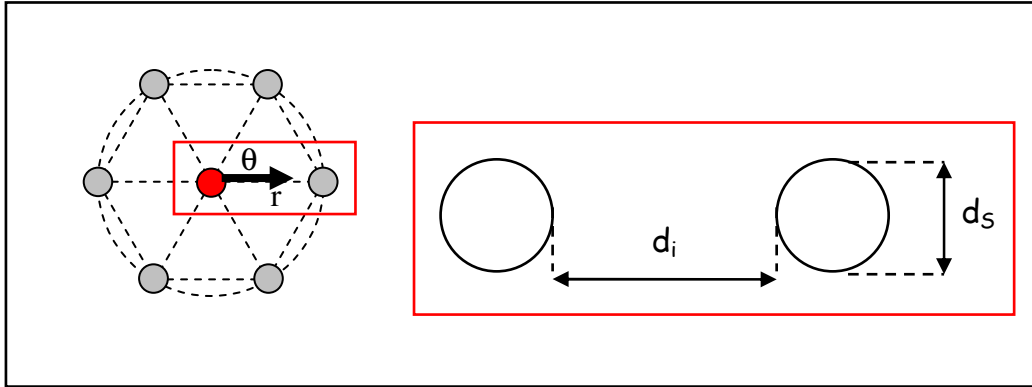


Figure IV.15 : Représentation schématique de l'étude locale à petite échelle d'un PBR-HPV en vue de l'optimisation de la distance d_i entre les structures éclairantes cylindriques tubulaires de diamètre d_s . A gauche, définition de la maille élémentaire autour d'une structure privilégiée (en rouge) pour l'étude du champ de rayonnement dans le cas général bidimensionnel. A droite, un élément isolé quelconque parmi les six possibles dans le cas d'une approche pseudo monodimensionnelle (voir texte).

Cette approche pseudo monodimensionnelle est d'une grande utilité pratique puisque, sans quasiment perdre la connaissance physique minimale décrivant le phénomène, elle permet d'utiliser une approximation monodimensionnelle pour la résolution de l'ETR, telle que développée au chapitre précédent. On peut alors au choix utiliser une méthode numérique de type d- S_N plus précise ou bien lui préférer une méthode à deux flux qui

conduit souvent à une solution analytique. Dans ce dernier cas et en se basant sur le système en coordonnées cylindriques que nous venons de définir (figure IV.15), il est possible d'utiliser l'équation caractéristique du type de (III.2.47) que nous avons déjà établie au chapitre précédent, assortie de conditions aux limites appropriées tenant compte d'une part de la densité de flux incidente $q_{\odot}^{(i)}$, et d'autre part de la symétrie physique du champ dans les conditions recherchées, pour obtenir directement une solution analytique sous la forme :

$$\frac{G_r^{(i)}}{q_{\odot}^{(i)}} = 2 \left(\frac{n+2}{n+1} \right) \frac{K_1(\delta r_T) I_0(\delta r) + I_1(\delta r_T) K_0(\delta r)}{[K_1(\delta r_T) I_0(\delta r_s) + I_1(\delta r_T) K_0(\delta r_s)] + \alpha [K_1(\delta r_s) I_1(\delta r_T) + I_1(\delta r_s) K_1(\delta r_T)]} \quad (IV.6.8)$$

$$r_T = \frac{d_s + d_i}{2} \quad r_s = \frac{d_s}{2}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ea}{Ea + 2b_2 Es}} \quad \delta = \left(\frac{n+2}{n+1} \right) C_X \sqrt{Ea(Ea + 2b_2 Es)}$$

dans laquelle n est le degré de collimation du rayonnement incident et $I_n(x)$, $K_n(x)$ sont les fonctions de Bessel modifiées d'ordre n respectivement de première et de seconde espèce. Cette relation peut alors être utilisée pour calculer r_C et par suite $(d_i)_{opt}$ grâce à l'éq. (IV.6.7) si l'on se donne les deux variables procédés $q_{\odot}^{(i)}$ et C_X . Bien évidemment, ces deux valeurs ne doivent pas être prises au hasard, mais des considérations technologiques, physiques ou physiologiques doivent nous guider dans le choix de l'espace à étudier. Ainsi, en utilisant les propriétés radiatives d'*A. platensis* (Ea , Es et b_2), on obtient des résultats pour les valeurs de $(d_i)_{opt}$, qui une fois arrondis, apparaissent tout à fait comparables à ceux donnés par une méthode numérique plus lourde à mettre en œuvre, et qui sont consignés sur la figure IV.16. Notons au passage, cela nous arrange bien mais prouve l'efficacité de la méthode, que ces résultats sont largement indépendants de la valeur du diamètre de la structure d_s dans toute la gamme de tailles physiquement admissibles.

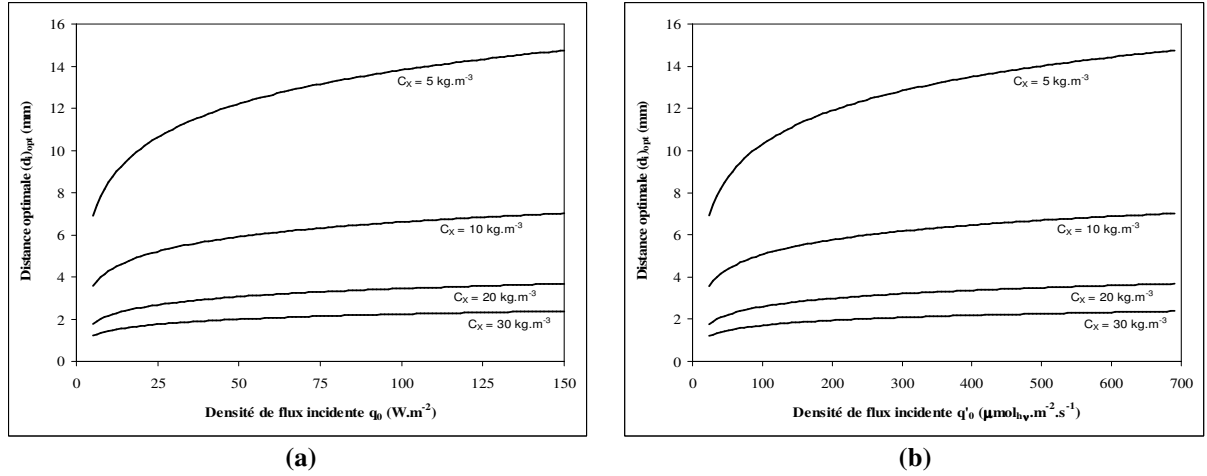


Figure IV.16 : Résultats obtenus pour l'optimisation sous contrainte de la distance optimale $(d_i)_{opt}$ pour la plus petite échelle de l'approche constructive d'un PBR-HPV éclairé par des structures tubulaires cylindriques. Les deux variables procédés (les deux degrés de liberté) ont été prises en compte. La première, la densité de flux incidente $q_{\odot}^{(i)}$ énergétique (a) ou photonique (b) est en abscisse du graphique ; la seconde, la concentration en biomasse C_X apparaissant en paramètre. Les valeurs de $(d_i)_{opt}$ sont ici représentatives des propriétés radiatives d'*Arthrospira platensis*.

Sur cette figure, le domaine couvert de densités de flux incidentes (5 à 150 W.m⁻²) correspond à des valeurs dont on sait à l'avance qu'elles sont technologiquement acceptables. De même, le domaine des concentrations en biomasse correspond à des valeurs raisonnablement accessibles, les calculs démontrant qu'il ne semble pas nécessaire de chercher à dépasser 30 kg.m⁻³, puisque l'on tend vers une limite de $(d_i)_{opt}$ peu sensible au flux incident et probablement dans ce cas difficile à concilier avec la technologie. A ce stade, il est pratique de

constater que les résultats de la figure IV.16 se laissent facilement corrélés, par exemple pour la formulation énergétique sous la forme semi empirique :

$$(d_i)_{opt} = \frac{1,12 \cdot 10^{-2}}{C_X} \ln(q_{\infty}) + \frac{1,49 \cdot 10^{-2}}{C_X^{0,924}} \quad (\text{IV.6.9})$$

D'autre part, que l'on ait travaillé analytiquement ou numériquement, il est facile de vérifier *a posteriori* (s'il en était besoin) que la VVMCB obtenue à l'échelle locale retenue $\langle r_X^{\circ} \rangle$, autour d'une structure privilégiée de rayon r_s , et qui s'exprime par (éq. IV.4.3) :

$$\langle r_X^{\circ} \rangle = \frac{8 \int_{r_s}^{r_\ell} r \cdot r_X^{(\circ)}(r) dr}{(d_i^2 - d_s^2)} \quad (\text{IV.6.10})$$

est bien asymptotiquement maximale lorsque le rayon éclairé r_ℓ tend vers $r_C = (d_i)_{opt} / 2$ (limitation physique), comme il se doit. Cette vérification peut d'ailleurs être aisément étendue au calcul de la VVMAER locale $\langle \mathcal{A}^{\circ} \rangle$, ainsi qu'au rendement exergetique local η_{th}° . Cette analyse n'est cependant pas inutile puisqu'elle permet d'ores et déjà de chiffrer l'ampleur des variations lorsque l'on joue sur les valeurs des variables procédées. Ainsi, à densité de flux incidente constante, on multiplie la VVMCB locale par six en augmentant la concentration en biomasse de 5 à 30 kg.m⁻³ ; à l'inverse, si cette dernière est gardée constante, on multiplie la VVMCB locale par cinq en augmentant la densité de flux incidente de 5 à 150 W.m⁻². Cette même variation de flux a par ailleurs un effet moins marqué sur la diminution de l'efficacité thermodynamique locale qui chute seulement (quand même) d'un facteur deux. Il est bien évident que ces écarts, que l'on retrouvera à l'échelle finale du PBR, montrent l'importance de l'optimisation puisque pour le même concept, les performances cinétiques du PBR-HPV (et donc son volume), telles que prévues par la figure IV.16 et l'éq. (IV.6.10), varient d'un facteur 30 !

Pour conclure sur ce premier niveau de description de l'approche constructale, il est important d'être convaincu que le choix de travailler avec une approche pseudo monodimensionnelle n'entache en rien la validité des résultats de l'optimisation et donc de l'éq (IV.6.9). En effet, les écarts finaux de productivité qui peuvent en résulter sont inférieurs à la précision avec laquelle on peut la mesurer expérimentalement. Tout au plus peut on préciser que pour un résultat donné de l'optimisation $(d_i)_{opt}$, plus la valeur de l'irradiance de compensation sera élevée (micro-organisme eucaryote), et plus les performances optimales seront atteintes en réalité avec une concentration en biomasse C_X légèrement inférieure à celle choisie initialement pour l'optimisation, cette dernière jouant *in fine* le rôle de variable de réglage en continu.

L'optimisation sous contrainte de la plus petite échelle considérée dans notre problème étant achevée, il est maintenant possible, comme le prévoit la théorie, de passer à l'échelle supérieure. Le choix d'une hypothèse pseudo monodimensionnelle à l'étape précédente a permis de conclure que le comportement de tout assemblage de deux structures éclairantes pris au hasard au sein du volume du réacteur serait identique. Ainsi, de façon logique pour un problème géométrique aussi simple, on en conclut que l'échelle supérieure n'est autre que l'échelle du PBR-HPV complet, c'est-à-dire notre échelle finale. On devra donc chercher à optimiser la dernière variable design de notre problème, le diamètre d_s des structures éclairantes en se servant de notre objectif premier : la maximisation de la VVMCB ramenée au volume total du réacteur $\langle r_{X,TOT} \rangle$. Il est ici à nouveau possible de chercher à travailler numériquement en calculant la VVMCB de façon rigoureuse en faisant varier d_s , les autres données du problème (les variables procédées ayant été fixées et $(d_i)_{opt}$ déduite) étant considérées constantes, en utilisant par conséquent :

$$\langle r_{X,TOT}^{(\circ)}(d_s) \rangle = \frac{4}{\pi D^2} \int_0^R \int_0^{2\pi} (r \cdot r_X^{(\circ)}(1 - \varepsilon)) \Big|_{q_{\infty}^{\circ}, C_X, (d_i)_{opt}} dr d\theta \quad (\text{IV.6.11})$$

et en traçant la fonction $\langle r_{X,TOT}^{(\circ)}(d_s) \rangle$ pour en chercher l'optimum. Cependant, en remarquant que la petite échelle a été optimisée pour fonctionner en limitation physique, il est avantageux de remplacer cette approche en aveugle et fastidieuse par l'utilisation de l'équation fondamentale (éq. IV.4.12) des PBR qui trouve ici une

utilisation logique compte tenu du contexte, en accord avec le principe d'Hartmanis. Compte tenu des relations (IV.6.3-4), associées à la définition initiale (IV.4.12), la reformulation de cette équation dans la géométrie étudiée ne pose aucun problème particulier et l'on obtient aisément pour le PBR-HPV :

$$\langle r_{X,TOT}^{(i)}(d_s) \rangle = \rho_M K' \bar{\phi}^{(i)} \frac{2\alpha}{1+\alpha} \frac{4}{d_s} \varepsilon_{\max} \left[1 + \frac{d_i}{d_s} \right]^{-2} \frac{\ln \left[1 + \frac{\frac{n+2}{n+1} q_{\infty}'}{K'} \right]}{\left(\frac{n+2}{n+1} \right)} \quad (\text{IV.6.12})$$

Cette relation montre de façon évidente, qu'une fois réalisée l'optimisation aux petites échelles et ayant fixé $q_{\infty}^{(i)}$ pour obtenir $(d_i)_{opt}$ dans l'éq. (IV.6.12), l'optimisation à l'échelle supérieure s'obtiendra de façon triviale en faisant :

$$\left(\frac{\partial \langle r_{X,TOT}^{(i)} \rangle}{\partial d_s} \right) \Big|_{(d_i)_{opt}} = 0 \quad (\text{IV.6.13})$$

qui conduit directement à la valeur recherchée (à l'aide de IV.6.4) :

$$\boxed{\begin{aligned} (d_s)_{opt} &= (d_i)_{opt} \\ \varepsilon_{opt} &= \frac{\pi}{8} \tan\left(\frac{\pi}{6}\right) = 0,2267 \end{aligned}} \quad (\text{IV.6.14})$$

Ce résultat, remarquable de simplicité, traduit que, une fois choisies des valeurs réalistes de concentration en biomasse et de densité de flux incidente (les deux degrés de liberté en continu), l'approche constructale permet aisément de déduire le meilleur arrangement possible des structures éclairantes dans le PBR, conformément à l'objectif initial. Celui-ci correspond en effet à un remplissage de l'espace qui optimise la distribution du rayonnement en maximisant l'accès du flux par dilution, et en maximisant la puissance de sortie du système par la minimisation des phénomènes de dissipation, démontrant le rôle constructif de l'énergétique dans le processus de conception. Plus encore, cette approche garantit que compte tenu des contraintes physiques et énergétiques liées au transfert de rayonnement, il n'est pas possible de trouver une conception de réacteur qui conduise à des performances cinétiques supérieures, sous réserve que l'on soit capable de construire techniquement ce PBR-HPV (voir infra). Cette dernière étape de l'optimisation à l'échelle macroscopique est illustrée sur la figure IV.17 pour deux exemples de PBR-HPV de conception assez différente, mais conduisant au même résultat pour la VVMCB $\langle r_{X,TOT} \rangle$. Il est bien évident qu'il s'agit là de concepts théoriques, et qu'il faudra, comme nous venons de le dire, composer avec les exigences technologiques. Deux cas problématiques peuvent alors survenir :

- le concept est techniquement viable mais l'une au moins des variables procédé ($q_{\infty}^{(i)}$ ou C_X) s'avère surestimée ; il sera nécessaire dans ce cas de réitérer la procédure avec des valeurs de départ plus réalistes.
- les variables initiales ont été correctement choisies mais on aboutit à une valeur de d_s qui n'est pas réalisable techniquement ; on montre alors que le meilleur concept déroge à la règle (IV.6.14) et qu'il conviendra de garder $(d_i)_{opt}$, tout en construisant le PBR avec la plus petite valeur d_s techniquement possible.

En tout état de cause, l'agencement logique des idées et la méthode d'optimisation basée sur la théorie constructale (dans ce cas pseudo monodimensionnel fort simple) que nous venons de développer conduisent de façon unique à un concept optimisé de PBR-HPV fonctionnant de façon idéale en continu. Les résultats obtenus, en partie indépendants à ce stade de contraintes technologiques et donc très généraux, amènent néanmoins à préciser quatre points importants que nous allons maintenant examiner en guise de conclusion à ce paragraphe.

(i) Conformément à la théorie, il apparaît impossible d'optimiser l'agencement des structures éclairantes en procédant en sens inverse, c'est-à-dire en partant de l'échelle finale du réacteur et, ayant fixé d_s , en cherchant à optimiser d_i à l'échelle locale. Quelle que soit la géométrie retenue, on obtient alors :

$$\left(\frac{\partial \langle r_{X,TOT}^{(i)} \rangle}{\partial d_i} \right) \Big|_{d_s} < 0 \quad (\text{IV.6.15})$$

ce qui confirme bien sur notre exemple précis que la structure optimale se construit en procédant des petites échelles vers les grandes.

(ii) L'intégralité de l'approche que nous venons de développer peut être reprise de la même façon pour des structures éclairantes de géométrie sphérique. On pourra par exemple utiliser l'expression (III.2.60) donnant l'atténuation de l'irradiance en limitation physique et en coordonnées sphériques pour obtenir une bonne approximation des valeurs de $(d_i)_{opt}$ du type de l'éq. (IV.6.9). La suite de l'optimisation peut se faire également avec l'équation fondamentale des PBR (IV.4.12) en coordonnées sphériques et conduit finalement (à l'aide des eqs. IV.6.5-6) sans plus de difficulté à :

$$\begin{aligned} (d_s)_{opt} &= 2(d_i)_{opt} \\ \varepsilon_{opt} &= \frac{\pi\sqrt{2}}{6} \left(\frac{2}{3}\right)^3 = 0,2194 \end{aligned} \quad (IV.6.16)$$

résultat dont il est assez remarquable de constater qu'il conduit environ à la même valeur de la fraction volumique optimale en structures éclairantes.

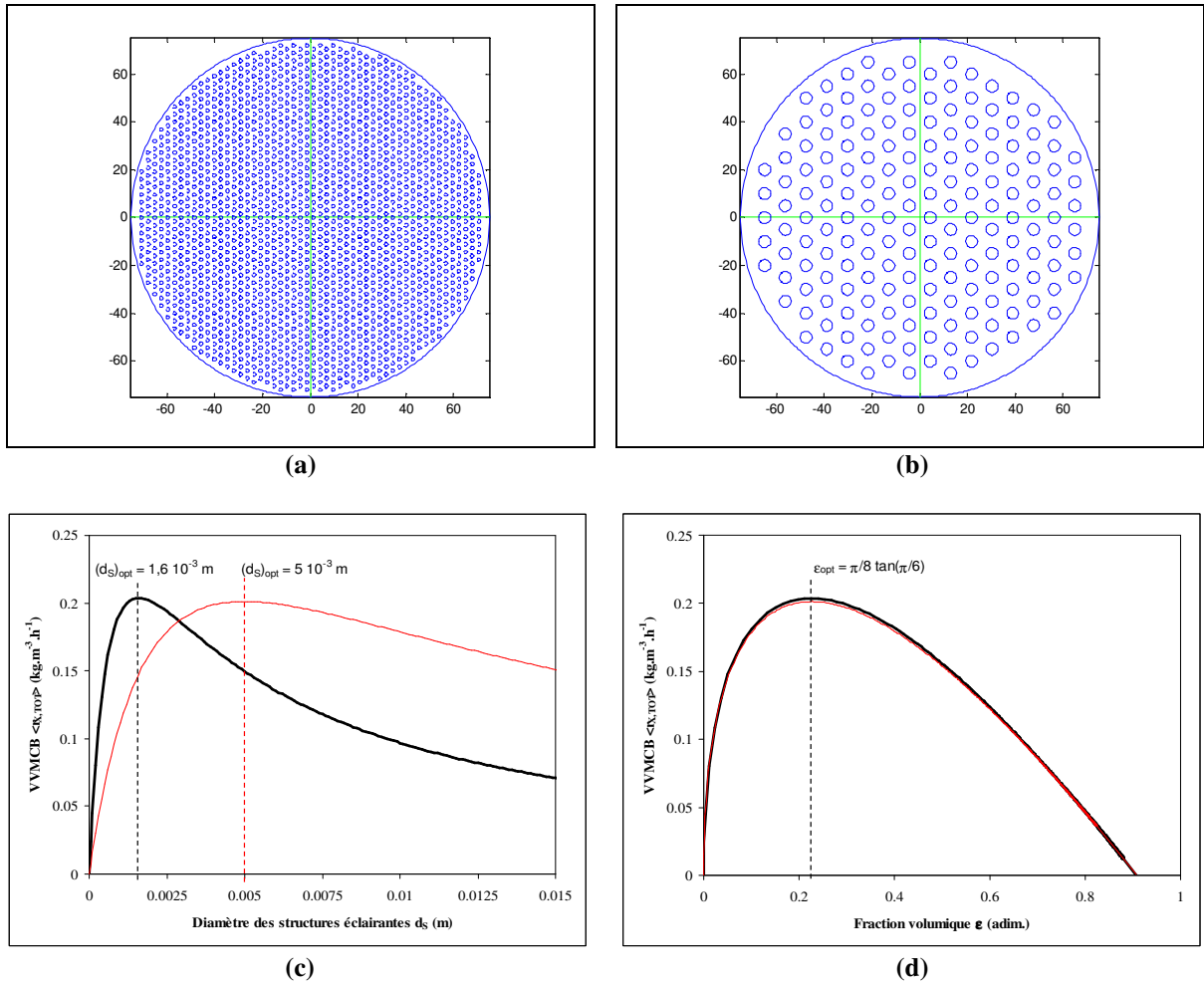


Figure IV.17 : Deux exemples de PBR-HPV de diamètre $D = 150$ mm conduisant à la même performance optimale $\langle \chi_{TOT} \rangle = 0,2 \text{ kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$.

Le premier (a) est conçu avec $(d_i)_{opt} = 1,6 \text{ mm}$, $q_\gamma = 20 \text{ W.m}^{-2}$ et $C_X = 30 \text{ kg.m}^{-3}$ (—).

Le second (b) est conçu avec $(d_i)_{opt} = 5 \text{ mm}$, $q_\gamma = 150 \text{ W.m}^{-2}$ et $C_X = 15 \text{ kg.m}^{-3}$ (—).

On vérifie bien que la VVMCB maximale est obtenue dans les deux cas pour $(d_s)_{opt} = (d_i)_{opt}$ (c), et qu'une fois ramenée à la fraction volumique occupée par les structures éclairantes ε , les deux fonctions sont identiques avec

un maximum à $\varepsilon_{opt} = \frac{\pi}{8} \tan\left(\frac{\pi}{6}\right) = 0,2267$ (d).

(iii) Comme nous le mentionnions en conclusion du paragraphe 4.3, la structure de l'équation fondamentale des PBR fait clairement apparaître que les performances cinétiques d'un PBR sont directement proportionnelles à la surface spécifique éclairée et au logarithme de la densité de flux incidente. À l'opposé, l'analyse énergétique du paragraphe 5, et notamment l'éq. (IV.5.1) montre que l'efficacité exergetique du PBR décroît uniquement, en première approximation, avec la densité de flux incidente qui doit être la plus faible possible. Ainsi, le concept optimum que nous venons de définir et qui impose une relation entre surface spécifique (d_s) et flux incident (d_i) doit donner lieu à deux grandes familles de PBR-HPV (voir infra) :

- des concepts où les performances cinétiques (ou le volume) priment et pour lesquels on cherchera des densités de flux incidentes élevées (150 W.m^{-2}), généralement techniquement associées à des surfaces spécifiques plus faibles ;

- des concepts pour lesquels la contrainte énergétique est la plus forte et que l'on cherchera à faire fonctionner à très faible densité de flux ($5 \text{ à } 10 \text{ W.m}^{-2}$), tout en essayant de compenser les performances par une surface spécifique élevée.

Il peut s'avérer également intéressant de chercher à optimiser à la fois cinétique et énergétique vis-à-vis de la densité de flux incidente (un moyen terme en quelque sorte). Dans ces conditions, les équations spatiales (IV.4.12 et IV.5.2), une fois normalisées de façon conventionnelle, permettent de définir un critère à optimiser et répondant à ce double objectif. Après dérivation, le résultat conduit à choisir :

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{2q_{\infty}^{(i)}}{K^{(i)} + q_{\infty}^{(i)}} &= \ln \left(1 + \frac{q_{\infty}^{(i)}}{K^{(i)}} \right) \\ \text{soit} \\ (q_{\infty}^{(i)})_{opt} &\equiv 4 K^{(i)} \end{aligned}} \quad (\text{IV.6.17})$$

(iv) Comme cela avait été précisé en préambule, la démarche que nous venons de proposer suppose un fonctionnement continu et parfaitement mélangé du PBR, et nous avons insisté sur le fait qu'elle présentait un degré de liberté supplémentaire, puisque l'on doit choisir la concentration en biomasse de façon plus ou moins arbitraire. En théorie, plus cette concentration est élevée et plus le réacteur sera performant (figure IV.16 et éq. IV.6.9) ; en pratique, il y a de nombreuses raisons qui conduisent à fixer une valeur limite, comme des raisons physiologiques ou des raisons technologiques (hydrodynamiques, valeurs de d_s obtenues non viables techniquement...). À l'opposé, dans le cas d'un réacteur fonctionnant en discontinu, ou pour un réacteur tubulaire continu, on perd ce degré de liberté, puisque la concentration en biomasse évolue dans l'espace ou dans le temps, en fonction du bilan de masse dans lequel intervient la VVMCB, rendant ainsi le problème d'optimisation non linéaire.

Ainsi, dans le cas d'un réacteur tubulaire, on devra traiter du couplage entre la concentration en biomasse et la VVMCB en fonction de la coordonnée privilégiée z . Le résultat de l'optimisation (qui devient dans ce cas un problème pseudo bidimensionnel) fera alors apparaître des structures géométriques de diamètre d_s et de longueur H de plus en plus nombreuses par divisions successives, au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en biomasse. Il s'agit dans ce cas d'une structure typique en arbre chère à Bejan (2000) et qui apparaît pour tous les problèmes en deux ou trois dimensions.

Par contre, l'optimisation d'un réacteur discontinu demeure un problème pseudo monodimensionnel puisque la concentration reste homogène dans l'espace. La concentration finale doit être obtenue préliminairement en optimisant la production en fonction des temps morts dans le temps de cycle de façon conventionnelle à partir des modèles développés dans ce chapitre. En réalité, on a le choix entre deux stratégies pour conduire le réacteur en discontinu, et donc pour optimiser la concentration finale. Soit on opérera en contrôlant en permanence le champ de radiation pour demeurer continuellement en limitation physique (meilleure solution pour le contrôle métabolique et pour le bilan d'énergie), soit on accepte de travailler en régime cinétique jusqu'à la fin (avec les problèmes métaboliques qui peuvent en résulter), ce qui est beaucoup plus performant sur le plan cinétique. En effet, si l'on fait abstraction d'éventuels problèmes métaboliques introduisant des temps de latence à forte densité de flux et faible concentration (voir supra), il n'y a absolument pas correspondance entre les deux méthodes. La figure IV.18 montre très clairement (le temps de réaction est proportionnel à l'intégrale sous la courbe de l'inverse des vitesses) que le fonctionnement en limitation physique est beaucoup moins performant (à d_i fixé). Ainsi, on se trouve face à un problème d'optimisation non linéaire (obligatoirement numérique), puisque le choix de la concentration finale permettant de calculer $(d_i)_{opt}$ et d_s découle d'une optimisation qui nécessite de connaître ces deux paramètres. On adaptera donc la méthode en fonction de la stratégie retenue (celle-ci pouvant éventuellement inclure des approches plus complexes comme une phase en

limitation physique à vitesse élevée avec zone sombre) et en se basant sur les résultats de l'optimisation réalisée dans ce paragraphe qui restent toujours valables pour tous les scénarios possibles en discontinu.

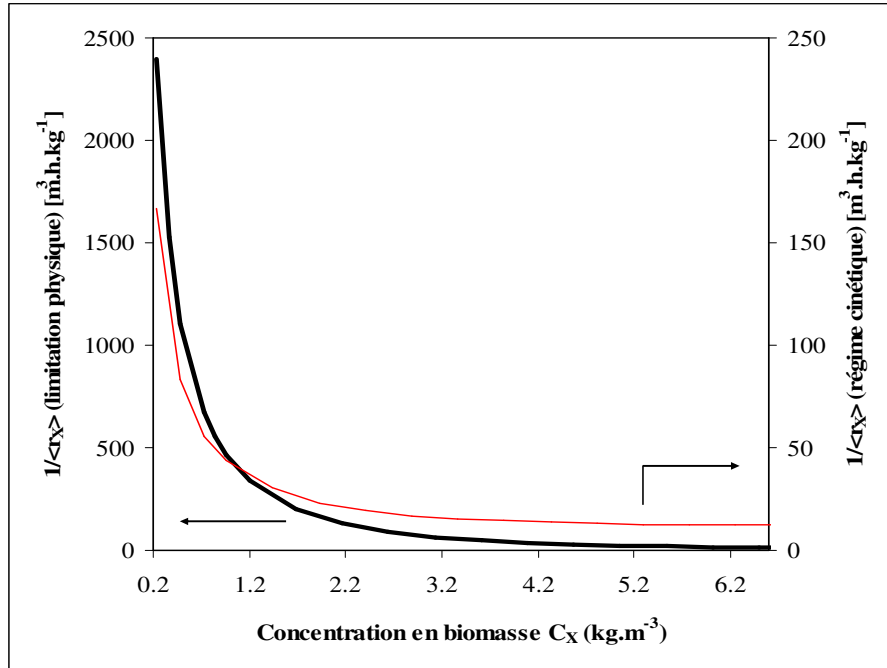


Figure IV.18 : Calcul du temps de réaction $t_R = \int_{C_0}^{C_f} \frac{dC_X}{\langle r_X(C_X, d_i, q_\cap) \rangle}$ pour passer d'une concentration initiale

en biomasse $C_0 = 0,25 \text{ kg.m}^{-3}$ à une concentration finale $C_f = 6,5 \text{ kg.m}^{-3}$ dans un PBR-HPV discontinu correspondant à $(d_i)_{opt} = 11 \text{ mm}$ et pour deux stratégies extrêmes :

(—) le réacteur fonctionne toujours en limitation physique ; la densité de flux incidente q_\cap évolue donc en fonction de la concentration en biomasse entre 2 et 100 W.m^{-2} ;

(—) le réacteur fonctionne en régime cinétique, la densité de flux incidente étant fixée dès le départ à 100 W.m^{-2} .

Dans cet exemple, il faut huit fois plus de temps pour atteindre la concentration finale avec la méthode en limitation physique, mais la consommation d'énergie est dans ce cas deux fois plus faible.

6.2.3- Réalisations, Performances Idéales et Réelles des Photobioréacteurs à Haute Productivité Volumique

Dans le paragraphe précédent, nous avons insisté à maintes reprises sur le fait que la recherche du concept optimal par approche constructale était largement indépendante (pas totalement toutefois) des contraintes technologiques avec lesquelles il est cependant nécessaire de composer pour toute réalisation. Il serait néanmoins hors de propos dans le cadre des objectifs de ce travail de rentrer en détail dans la description d'aspects parfois très techniques, dont certains d'ailleurs relèvent d'innovations en cours. L'objectif de ce dernier paragraphe consistera donc simplement à décrire très brièvement un certain nombre de solutions techniques (ainsi que leurs performances et leurs limites) qui peuvent être envisagées pour répondre efficacement au problème du transfert de rayonnement, en accord bien évidemment avec les résultats obtenus précédemment, et comment nous avons tenté de les concilier dans la réalisation d'un premier démonstrateur de PBR-HPV. Avant cela, nous tenterons de définir, en termes de performances cinétiques et énergétiques, le réacteur idéal, issu de l'approche constructale, et qui concilie au mieux la technologie mise en œuvre, de façon à pouvoir positionner chaque nouvelle réalisation par rapport à une référence.

6.2.3.1- Réacteur Idéal

Le concept de réacteur idéal, classique en procédurier, et qui consiste à raisonner en terme de cinétique optimale, indépendamment des contraintes thermodynamiques inhérentes à la mise en œuvre de la réaction dans une technologie donnée de réacteur, est, dans le cas des PBR-HPV, assez difficile à définir tellement les aspects cinétiques et énergétiques sont intimement liés, comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre. Ainsi, la définition que nous allons proposer est certainement discutable, mais nous semble néanmoins bien convenir aussi bien à l'esprit initial que pour son utilisation dans les nombreux cas pratiques que nous avons déjà eu l'occasion de traiter.

Le réacteur idéal en termes cinétiques est donc celui qui, indépendamment de toute contrainte technique de réalisation, peut être envisagé comme résultat issu de l'optimisation constructale, intégrant les meilleures technologies actuelles de génération ou de transfert de rayonnement. De la même façon, en termes énergétiques, le réacteur idéal intègre le meilleur rendement actuel de génération électrique du rayonnement (PBR artificiel), mais ne tient pas compte de toutes les pertes possibles liées à la chaîne de transfert de ce rayonnement dans le réacteur, si elle existe (PBR artificiel ou solaire). Il apparaît donc clairement que ce concept de réacteur idéal est susceptible d'évoluer dans le futur avec l'évolution des technologies qui ont servi à le définir. Quoiqu'il en soit, la définition que nous allons en donner correspond bien à un idéal actuel en ce sens qu'il n'est pas possible réellement d'atteindre les performances annoncées, mais qu'il demeure intéressant d'essayer de s'en approcher par des améliorations techniques (c'est l'essence même du concept). Cette notion de réacteur idéal prend essentiellement son sens lorsque l'on est confronté à un objectif de production, tel que nous l'avons traité récemment pour la régénération de l'atmosphère d'une personne ou d'un équipage, puisqu'elle permet dans ce cas de calculer un volume minimum et une consommation d'énergie (ou une surface de captage solaire) minimale. N'ayant pas dans le cadre de ce travail d'objectif particulier à atteindre, nous travaillerons donc à l'envers, même si cela perd un peu d'intérêt, en donnant des productions et consommations idéales ramenées à l'unité de volume.

Concernant tout d'abord les performances cinétiques maximales, nous avons déjà mentionné au paragraphe précédent que, dans le cas des cyanobactéries et d'*A. platensis* en particulier, il ne semblait pas intéressant de chercher à dépasser une concentration d'environ 30 kg.m^{-3} qui donne lieu à un dimensionnement $d_i = d_s$ compris entre 1 et 2 mm suivant la densité de flux envisagée (figure IV.16). Une échelle aussi petite est en effet probablement une limite à la mise en œuvre d'une hydrodynamique gaz-liquide correcte à l'échelle du réacteur (celle-ci peut alors éventuellement intervenir comme contrainte locale dans la recherche de la plus petite échelle optimale). À cette taille là, à l'heure actuelle, seules les FODL présentent une alternative technologiquement réaliste, et comme nous l'avons déjà mentionné, elles correspondent plutôt à des solutions à faible densité de flux et à forte efficacité thermodynamique. Il semble en effet difficile d'espérer dépasser $15 \text{ à } 20 \text{ W.m}^{-2}$, valeur qui correspond à environ $d_s = 1,6 \text{ mm}$, ce qui est réaliste pour une fibre de 1 mm gainée. Il se trouve que nous avons déjà rencontré ces conditions puisqu'elles correspondent à un des tracés de la figure IV.17. Celle-ci montre qu'il est possible à l'optimum d'atteindre la même productivité (fig. IV.17) avec une technologie de tubes fluorescents à densité de flux incidente élevée (150 W.m^{-2}), mais avec des diamètres plus grands, de l'ordre de 5 mm (en réalité, il s'agit bien là d'une limite technique car on ne sait pas fabriquer de grandes longueurs de tubes avec un si petit diamètre). On peut donc ici conclure qu'en terme de VVMCB idéale (voir la figure IV.17 qui n'a pas été tracée au hasard), si l'on cherche à concilier théorie constructale et technologie actuelle, tout problème de réalisation mis à part, on peut proposer les valeurs équivalentes suivantes :

$$\begin{aligned} < r_{X,TOT}^{id} > \cong 0,2 \text{ kg.m}^{-3} \text{ h}^{-1} \\ < r_{CO_2,TOT}^{(C)id} > \cong 0,4 \text{ kg.m}^{-3} \text{ h}^{-1} = 8,5 \text{ mol.m}^{-3} \text{ h}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{IV.6.18})$$

Compte tenu de la très grande généralité de l'approche thermodynamique que nous avons développée pour le calcul des rendements de conversion du rayonnement, ces valeurs sont très probablement largement universelles et ne semblent pas devoir se limiter au cas des seules cyanobactéries. Néanmoins, dans le cas de micro-organismes qui utilisent les ions ammonium au lieu des ions nitrate comme source d'azote (comme *C. reinhardtii*), il est possible d'espérer des performances jusqu'à 40% supérieures. Cette différence disparaît si l'on raisonne à partir de la productivité en oxygène, et l'on obtient alors le chiffre unique d'environ :

$$\langle r_{O_2, TOT}^{(i)id} \rangle \cong 0,4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1} = 12,5 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1} \quad (\text{IV.6.19})$$

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, il est possible d'utiliser directement ces valeurs pour calculer le volume total idéal d'un PBR-HPV si l'on dispose d'un objectif de production, à partir d'une relation de la forme :

$$V_{TOT}^{id} = \frac{\langle P_i \rangle}{\langle r_{i, TOT}^{(i)id} \rangle} \quad (\text{IV.6.20})$$

Les performances d'un tel réacteur idéal ont été reportées sur la figure IV.19 sur laquelle figurent également les performances estimées, dont nous avons déjà discuté, des PBR solaires en surface (valeurs moyenne et optimale) et des PBR artificiels commercialisés. On constate tout d'abord l'ampleur de la gamme possible des performances de PBR de conceptions différentes, même pour de relativement faibles volumes puisque les valeurs s'échelonnent sur environ 2,5 ordres de grandeur ! Nous avons également déjà souligné que l'utilisation d'une VVMCB ramenée au volume total (tenant compte du système d'éclairage) du PBR-HPV était très favorable aux concepts solaires ; en effet, on peut constater que les meilleurs d'entre eux, à haute productivité surfacique (PBR-HPS), ne sont qu'à un peu plus d'un ordre de grandeur en dessous de notre réacteur idéal. Rappelons néanmoins que leurs principaux inconvénients tiennent aux très grandes surfaces immobilisées nécessaires à leur mise en œuvre, ainsi qu'à une très faible efficacité en termes de contrôle du champ de rayonnement et du transfert de masse entre phases. On notera par contre l'ampleur du chemin à parcourir pour les concepts commerciaux à éclairage artificiel, puisque le seul réacteur à éclairage interne commercialisé à ce jour, le réacteur Alpors, présente des performances 130 fois inférieures au réacteur idéal ! Qui plus est, sa conception est telle qu'il est difficilement extrapolable à productivité constante au-delà de son volume commercial de 100 litres.

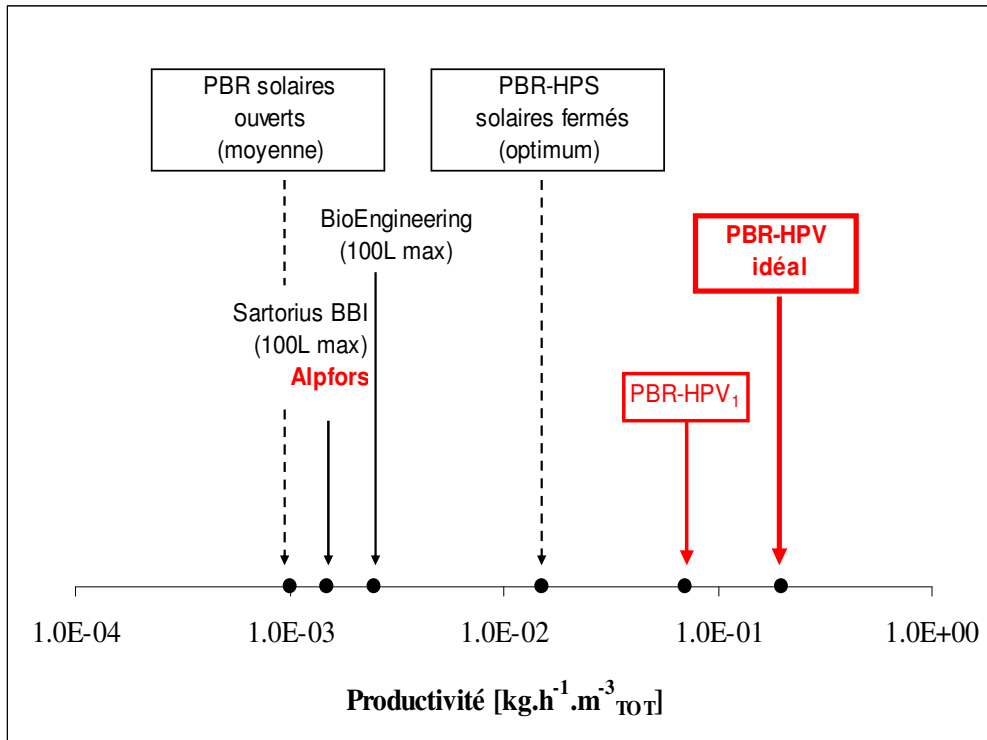


Figure IV.19 : Positionnement des performances cinétiques en terme de VVMCB $\langle r_{x, TOT} \rangle$ de différents types de réacteurs par rapport au PBR-HPV idéal défini dans cette étude. Les PBR solaires sont représentés par les traits en pointillés, les traits pleins noirs correspondent aux réacteurs commerciaux à éclairage artificiel externe. En rouge sont positionnés les concepts à éclairage artificiel interne : le réacteur commercial Alpors (100 L), et le démonstrateur PBR-HPV₁ développé au laboratoire (20 L).

Il est maintenant possible d'estimer les performances énergétiques idéales, en prenant comme cadre théorique les relations qui ont été développées au paragraphe 5. En effet, le couplage des équations (IV.5.1-2) permet d'estimer, à partir de la VVMCB et indépendamment du design du réacteur, les puissances volumiques optimales à fournir. Tout d'abord, l'idéalité énergétique de la photosynthèse sera définie conformément à l'éq. (IV.5.1), à très faible densité de flux incidente (fig. IV.9), celle-ci conduit à une valeur maximale du rendement exergétique d'environ 15%. Le calcul doit ensuite intégrer deux options :

- dans le cas d'un réacteur à éclairage artificiel, il sera tenu compte du meilleur rendement actuel de production du rayonnement visible (environ 35% avec des lampes à décharge, mais susceptible d'augmenter dans l'avenir avec l'évolution des DEL), de façon à remonter à une puissance électrique volumique ;

- dans le cas d'un PBR solaire, on procèdera au calcul d'une surface de captage minimale en utilisant la densité de flux visible potentiellement maximale à la surface terrestre et en supposant un système de suivi solaire.

En négligeant les puissances chimiques des substrats devant la puissance volumique rayonnée dans l'éq. (IV.5.2) et en choisissant judicieusement la référence pour le calcul des enthalpies libres standard (voir paragraphe 5), on obtient en première approximation comme valeur de la VVMAER ramenée au volume total du PBR-HPV :

$$< \mathcal{A}_{TOT}^{id} > \cong \frac{\Delta g_X^0 < r_{X,TOT} >}{M_X (\eta_{th})_{max}} \quad (IV.6.21)$$

Cette équation est également à la base du calcul de la densité de puissance électrique idéale \hat{P}_{elec}^{id} à fournir à un PBR-HPV donné ; celle-ci devant être comparée à la consommation réellement nécessaire. On obtient ainsi tous calculs faits, et compte tenu des critères annoncés (en gardant la VVMCB en $\text{kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$) :

$$\hat{P}_{elec}^{id} \cong 130 < r_{X,TOT} > \quad [\text{kW.m}^{-3}] \quad (IV.6.22)$$

De la même façon, la densité volumique de surface de captage solaire idéale \hat{S}^{id} peut être obtenue directement par :

$$\hat{S}^{id} \cong 120 < r_{X,TOT} > \quad [\text{m}^2.\text{m}^{-3}] \quad (IV.6.23)$$

A titre d'exemple, on peut appliquer la méthode aux performances cinétiques idéales définies précédemment, c'est-à-dire en utilisant dans les relations (IV.6.22-23) la valeur de la VVMCB $< r_{X,TOT}^{id} >$. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.5 dans lequel on a également fait figurer les valeurs minimales tenant compte de la diminution de l'efficacité thermodynamique du réacteur en fonction de la densité de flux incidente (éqs. IV.5.1 et IV.6.21). Compte tenu de la similitude entre les relations (IV.6.22-23), les résultats, qui ne sont que des approximations, ont été amalgamés.

Densité de flux incidente (PAR) $q_{\text{in}} \quad [\text{W.m}^{-2}]$	Efficacité thermodynamique du réacteur $\eta_{th} \quad [\%]$	VVMAER (puissance lumineuse) $< \mathcal{A}_{TOT} > \quad [\text{kW.m}^{-3}]$	Puissance électrique $\hat{P}_{elec} \quad [\text{kW.m}^{-3}]$ ou Surface de captage $\hat{S} \quad [\text{m}^2.\text{m}^{-3}]$
Point de compensation	18	∞ (vitesse nette nulle)	∞ (vitesse nette nulle)
3-5	13-15	$< \mathcal{A}_{TOT}^{id} > = 10$	$\hat{P}_{elec}^{id} = \hat{S}^{id} = 25$
10-15	10	13	40
100	6-7	21	60
400	5	28	75

Tableau IV.5 : Estimation des densités de puissance volumique lumineuse $< \mathcal{A}_{TOT} >$, électrique \hat{P}_{elec} , et des densités de surface de captage \hat{S} minimales en fonction de la densité de flux incidente q_{in} dans un PBR-HPV. La ligne correspondant à la plus haute efficacité thermodynamique possible (en grisé) donne les performances énergétiques du PBR-HPV idéal.

Remarquons à ce stade, que sur la base de l'éq. (IV.6.22), le PBR commercial à éclairage interne Alpfors apparaît bien mieux optimisé en regard de l'énergétique que de ses performances cinétiques puisqu'il approche le réacteur idéal à un facteur six près. Ce résultat illustre le fait (que nous avons déjà évoqué) qu'il est très difficile, avec une technologie donnée, d'optimiser à la fois les performances cinétiques et énergétiques d'un PBR-HPV.

Enfin, on notera que si l'objectif fixé n'est pas une productivité mais une production (c'est généralement le cas), il est possible d'obtenir des relations du type de (IV.6.22-23) pour la puissance électrique nécessaire idéale $P_{\text{elec}}^{\text{id}}$ ou pour la surface de captage idéale S^{id} en remplaçant $\langle r_{X,TOT} \rangle$ par la production désirée $\langle P_X \rangle$. On obtient alors des relations générales qui deviennent indépendantes du design et ne dépendent plus, comme il se doit (voir éqs. IV.5.1, IV.6.12 et 21), que de l'efficacité thermodynamique du réacteur η_{th} via la densité de flux incidente q_{\odot} . En exprimant la production $\langle P_X \rangle$ en kg.h^{-1} , on peut alors utiliser de la même façon que précédemment :

$$\begin{cases} P_{\text{elec}}^{\text{id}} \cong 130 \langle P_{X,TOT} \rangle \text{ [kW]} \\ S^{\text{id}} \cong 120 \langle P_{X,TOT} \rangle \text{ [m}^2\text{]} \end{cases} \quad (\text{IV.6.24})$$

Ces relations, conjointement utilisées avec l'éq. (IV.6.20) montrent clairement que dans la perspective du développement de l'utilisation de l'énergie solaire pour des applications photocatalytiques, l'étape limitante sera bien la surface de captage du rayonnement, avant le volume et la conception du photoréacteur. Or on a vu (tableau IV.5) que cette surface augmente très vite lorsque la densité de flux incidente augmente, comme c'est le cas lorsque l'on envisage des réacteurs à éclairage solaire direct. Ainsi, à nouveau, le concept idéal proposé dans ce mémoire présente de nombreux avantages théoriques vis à vis de la conversion optimale du rayonnement solaire. Il permet tout à la fois un suivi solaire par le système de captage garantissant une densité de flux journalière maximale à haut potentiel énergétique (au lieu de subir le résultat de l'intégration des angles zénithal et azimutal sur un hémisphère), accompagné d'une dilution contrôlée de cette densité de flux à une faible valeur correspondant à une efficacité thermodynamique d'utilisation du rayonnement maximale. Ces deux facteurs conjugués doivent conduire à un gain d'environ un ordre de grandeur sur les surfaces de captage solaire, ce qui est considérable dans la conjoncture qui s'annonce. De plus, dans la mesure où le concept de PBR-HPV passe par une étape de concentration et de filtration du spectre solaire pour n'utiliser que la partie visible (voir UV) nécessaire aux réactions photo(bio)catalytiques, il est conceptuellement possible d'envisager une utilisation conjointe de la part infrarouge du rayonnement capté. Celle-ci serait transformée au service du fonctionnement du réacteur, améliorant encore son efficacité thermodynamique pour atteindre potentiellement 20% sur la base d'une définition des rendements pour un rayonnement total à 5500 K, comme cela devrait être le cas pour tout procédé solaire.

Note IV.2 : Dans le tableau IV.5, il est clairement établi que la densité de puissance volumique lumineuse idéale $\langle \mathcal{A}_{TOT}^{\text{id}} \rangle$, ainsi que la densité de surface idéale de captage \hat{S}^{id} pour un photoréacteur solaire, sont obtenues une fois fixée une productivité idéale (eq. IV.6.21 et 23) qui ne peut théoriquement pas être atteinte dans ce cas devant la nécessité de privilégier l'efficacité thermodynamique η_{th} (et donc des densités de flux incidentes très faibles) permettant seule de diminuer la productivité surfacique. Une productivité cible moitié moindre $\langle r_{X,TOT} \rangle \cong 0,1 \text{ kg.m}^{-3}\text{h}^{-1}$ semble alors être raisonnable, conduisant à de nouvelles valeurs idéales pour un PBR solaire $\langle \mathcal{A}_{TOT}^{\text{id}} \rangle = 5 \text{ kW.m}^{-3}$ et $\hat{S}^{\text{id}} = 12 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$. Néanmoins, et même si ces aspects technologiques devront faire l'objet d'investissements importants, il semble réaliste de considérer une perte d'environ 50% dans le système optique de concentration/dilution ce qui ramène finalement à la valeur de densité de surface idéale du tableau IV.5 (pour une productivité surfacique moitié) conduisant à remplacer la relation (IV.6.24) par $S^{\text{réelle}} \cong 250 \langle P_{X,TOT} \rangle$ pour un objectif de production. Enfin, on notera que cette surface réelle n'a de sens que pour une situation géographique équatoriale ; si l'on souhaite faire fonctionner un tel PBR sous nos latitudes, on sera amené à augmenter très sensiblement cette surface pour pallier l'effet des saisons sur les densités de flux (un facteur quatre par exemple pour fonctionner 8 mois de l'année en France, soit $\hat{S}^{\text{réelle}} = 100 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$).

6.2.3.2- Réacteurs Réels

Contrairement au concept de réacteur idéal que nous venons de définir, la réalisation pratique d'un PBR-HPV utilisant une technologie donnée d'éclairage compatible avec les résultats de l'optimisation constructale va se heurter à ne nombreux problème techniques. Sans rentrer dans les détails pratiques qui peuvent néanmoins nécessiter de longs développements, on peut citer les problèmes de génération-captage-couplage-transfert de rayonnement en dehors et au sein du réacteur, le problème énergétique de filtration du rayonnement thermique ou plus généralement de la chaleur à évacuer, le problème de la gestion des zones sombres inévitables (par exemple si la technologie gazosiphon est retenue), tous les problèmes en relation avec une mauvaise hydrodynamique, etc. Toutes ces raisons, et bien d'autres encore, concourent à diminuer les performances cinétiques et énergétiques d'un PBR-HPV réel lorsque l'on rentre dans le détail de sa conception. Dès lors, et c'est l'intérêt premier du concept, toute réalisation de démonstrateur pourra se positionner par rapport au réacteur idéal que nous avons défini plus haut.

En ce sens, nous avons récemment réalisé un premier travail d'investigation sur l'estimation des performances des technologies qui pourraient être mises en œuvre dans la fabrication d'un PBR-HPV compatible avec les résultats de la phase d'optimisation.

Concernant tout d'abord les PBR-HPV à éclairage artificiel, nous avons déjà abordé à plusieurs reprises dans cette partie la possibilité d'utiliser des FODL ou des tubes fluorescents de petit diamètre. Cette dernière solution est probablement la plus intéressante en termes cinétiques puisqu'elle devrait permettre de s'approcher à près d'un facteur deux du réacteur idéal. L'option à FODL est quant à elle plus intéressante sur le plan énergétique : en utilisant des générateurs avec lampe à décharge couplés à une optique fluide, ou mieux, un couplage direct avec des DEL de puissance, il semble possible d'approcher à mieux qu'un facteur trois du réacteur idéal. On retrouve à nouveau ici le fait qu'un choix de technologie est plus ou moins bien adapté aux aspects cinétiques ou énergétiques qui devront avoir été clairement définis dans le cahier des charges.

Concernant les PBR-HPV solaires, seule l'option FODL peut bien évidemment convenir. Une optimisation devrait permettre de s'approcher des performances cinétiques idéales à environ un facteur 3. Les problèmes du bilan énergétique et de la mise en œuvre du captage restent néanmoins nombreux : variabilité naturelle et contrôle du champ de radiation, efficacité du captage et de la focalisation sur les fibres optiques, élimination du rayonnement thermique, etc. Là encore, des technologies innovantes comme l'optique fluide ou l'optique non linéaire devraient apporter à terme des solutions techniques intéressantes.

Au cours des deux dernières années, le laboratoire, en partenariat avec la filière Génie Physique de Polytech'Clermont-Ferrand a souhaité investir dans la réalisation d'un démonstrateur de PBR-HPV (fig. IV.20). L'objectif avoué consistait à démontrer la faisabilité d'un tel réacteur, en accord avec les critères théoriques issus de l'optimisation constructale ; le budget alloué a fixé le volume à environ 20 litres. Après une première analyse, la technologie par FODL avec alimentation par générateurs et lampes à décharge a été retenue. Ce choix a conduit à envisager un design sur la base du critère $d_s \equiv (d_i)_{opt} \approx 3 \text{ mm}$, pour une densité de flux incidente estimée à environ $12\text{-}15 \text{ W.m}^{-2}$. Compte tenu des inquiétudes sur ce point, un soin tout particulier a été apporté aux aspects techniques permettant de maîtriser le mélange et le transfert de masse gaz-liquide, en choisissant tout d'abord un réacteur de type gazosiphon à recirculation externe et en optimisant la distribution du gaz ainsi que la circulation des fluides (fig. IV.20). De ce point de vue, les premiers tests réalisés sur le prototype sont extrêmement concluants puisque l'on obtient, en fonction du débit de gaz, des temps de mélange dans la gamme 40 - 60 secondes, et des coefficients volumétriques de transfert de masse dans la gamme 60 - 220 h^{-1} ; c'est-à-dire des valeurs qui sont parfaitement conformes à ce qu'il est courant de rencontrer pour ce type de réacteurs.

Les performances cinétiques de ce premier démonstrateur dénommé PBR-HPV₁ (fig. IV.20), et qui doivent être testées prochainement, devraient atteindre une VVMCB d'environ $< r_{x,TOT} > \approx 0,065 \text{ kg.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ (fig. IV.19), ce qui correspond à une valeur raisonnable, trois fois inférieure à l'idéal. Par contre, même si cet aspect n'était pas inclus dans le cahier des charges initial, ce démonstrateur présente encore de piètres performances énergétiques, correspondant environ à $\dot{P}_{elec} \approx 45 \text{ kW.m}^{-3}$, soit, d'après la relation (IV.6.22) cinq fois supérieures à l'idéal. Ce mauvais résultat n'est pas lié au choix de la technique de génération par lampe à décharge qui est à l'optimum, ni au rendement de la photosynthèse élevé pour cette technologie, mais à la très mauvaise efficacité du couplage avec les faisceaux de fibres optiques dans les générateurs utilisés.

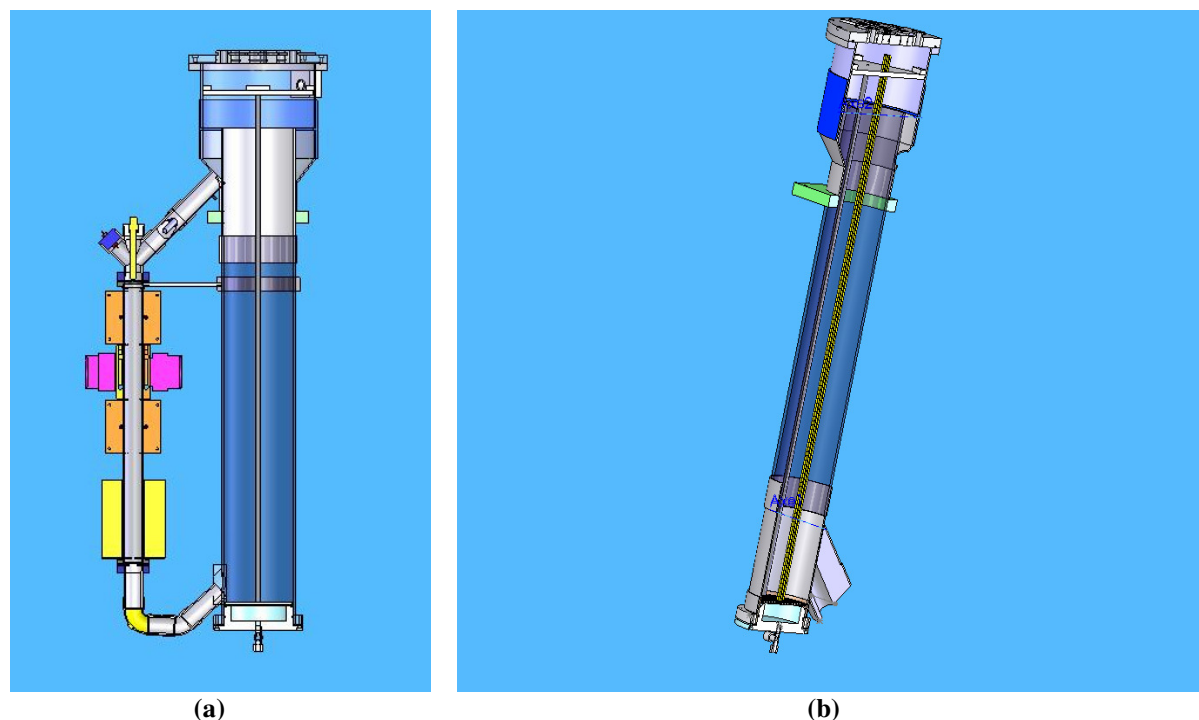


Figure IV.20 : Schémas CAO du démonstrateur PBR-HPV₁ d'un volume utile total de 22 litres.

(a) vue générale du réacteur de type gazosiphon et de sa boucle de recirculation externe sur laquelle sont situées les sondes et la régulation thermique.

(b) vue interne en coupe permettant de visualiser la boîte à air et quelques fibres optiques à diffusion latérale.

Finalement, une deuxième version de démonstrateur est actuellement en cours de réalisation, et devrait voir le jour à la fin de l'année 2008. Le PBR-HPV₂ devra pouvoir utiliser deux types de systèmes d'éclairage : un système artificiel à base de micro tubes fluorescents, et un système à FODL couplé à un captage solaire autorisant le contrôle du champ de radiation à l'intérieur du réacteur. Les performances espérées de la version à éclairage artificiel devraient s'approcher à près de deux fois l'idéal seulement ; par contre ses performances énergétiques ne s'amélioreront que légèrement pour atteindre quatre fois l'idéal. Cette fois, fi du couplage, ce sont les rendements de génération et de la photosynthèse qui sont en cause. Le monde ne s'est pas fait en un seul jour !

Notations

	[0] sans dimension	[-] pas d'unité	[+] dimension variable
a_s	Surface spécifique éclairée	$[m^{-1}]$	
A_i	Affinité chimique de l'espèce i	$[J.mol^{-1}]$	
\mathcal{A}	Vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante	$[W.m^{-3}]$	
\mathcal{A}'	Vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante photonique (molaire)	$[\mu mol_{hv}.s^{-1}.m^{-3}]$	
\mathcal{A}	Vitesse spécifique d'absorption du rayonnement	$[W.kg\ x^{-1}]$	
b_2	Fraction rétro diffusée du rayonnement	[0]	
B_n	Coefficient d'absorption de la n ^{ième} molécule	$[sr.J^{-1}]$	
c	Vitesse de la lumière dans le vide	$= 299792458\ m.s^{-1}$	
C_i	Concentration massique de l'espèce i	$[kg.m^{-3}]$	
C'_i	Concentration molaire de l'espèce i	$[mol.m^{-3}]$	
C_X	Concentration massique en biomasse	$[kg\ x.m^{-3}]$	
d	Diamètre	[m]	
D	Diamètre total du réacteur	[m]	
\mathcal{D}_n	Coefficient phénoménologique pour la migration des excitations dans les UPS	$[s^{-1}]$	
Da_1	Premier nombre de Damköhler	[0]	
Ea	Coefficient massique d'absorption du rayonnement	$[m^2.kg\ x^{-1}]$	
Es	Coefficient massique de diffusion du rayonnement	$[m^2.kg\ x^{-1}]$	
f_d	Fraction non illuminée du réacteur	[0]	
F	Débit molaire	$[mol.s^{-1}]$	
g_k	Contrainte d'optimisation de la fonction de dissipation spécifique	$[W.kg\ x^{-1}]$	
G	Irradiance énergétique	$[W.m^{-2}]$	
G'	Irradiance photonique (molaire)	$[\mu mol_{hv}.m^{-2}.s^{-1}]$	
h	Constante de Planck	$= 6,6260755.10^{-34}\ J.s$	
H	Hauteur	[m]	
H_i	Constante de Henry	$[m^3.Pa.mol^{-1}]$	
I	Intensité spécifique rayonnante énergétique (radiance)	$[W.m^{-2}.sr^{-1}]$	
I	Intensité lumineuse (dans l'appendice IV.1)	[cd]	
I'	Intensité spécifique photonique (molaire)	$[\mu mol_{hv}.m^{-2}.s^{-1}.sr^{-1}]$	
I_n	Intensité énergétique d'excitation du n ^{ième} état de l'UPS	$[W.sr^{-1}]$	
\mathcal{S}	Efficacité lumineuse d'une source artificielle	$[lm.W^{-1}]$	
J_i	Vitesse spécifique molaire de l'espèce i	$[mol.kg\ x^{-1}.s^{-1}\ \text{ou}\ mol.kg\ x^{-1}.h^{-1}]$	
k	Constante de Boltzmann	$= 1,380658.10^{-23}\ J.K^{-1}$	
k_D	Probabilité par unité de temps de désexcitation non radiative et non photochimique	$[s^{-1}]$	
k_F	Probabilité par unité de temps de désexcitation radiative (fluorescence)	$[s^{-1}]$	
k_P	Probabilité par unité de temps de désexcitation photochimique au niveau du centre	$[s^{-1}]$	
k_Q	Probabilité par unité de temps de capture des excitations au niveau du centre	$[s^{-1}]$	
K	Constante énergétique de saturation des centres réactionnels	$[W.m^{-2}]$	
K'	Constante photonique (molaire) de saturation des centres réactionnels	$[\mu mol_{hv}.m^{-2}.s^{-1}]$	
K_{La}	Coefficient volumétrique de transfert de masse entre phases	$[s^{-1}\ \text{ou}\ h^{-1}]$	
L	Longueur totale	[m]	
L_{ij}	Coefficient phénoménologique	$[mol^2.kg\ x^{-1}.J^{-1}.s^{-1}\ \text{ou}\ mol^2.kg\ x^{-1}.J^{-1}.h^{-1}]$	
\mathcal{L}	Fonction lagrangienne	$[W.kg\ x^{-1}]$	
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$[mol.kg^{-1}]$	
n	Degré de collimation du rayonnement	[-]	
n_m	Indice de réfraction du milieu considéré	[0]	
ρ_{λ}^{CIE}	Courbe spectrale photopique normalisée de l'efficacité de l'œil humain	[0]	
P	Pression	[Pa]	
P_i	Production massique de l'espèce i	$[kg.s^{-1}\ \text{ou}\ kg.h^{-1}]$	

P'_i	Production molaire de l'espèce i [mol.s ⁻¹ ou mol.h ⁻¹]
P_{lum}	Puissance lumineuse [W]
P_{elec}	Puissance électrique [W]
P_{2e}	Rapport des vitesses spécifiques $\bar{J}_{ATP}/\bar{J}_{COF}$ pour le schéma en Z de la photosynthèse [0]
\hat{P}_{elec}	Densité volumique de puissance électrique [W.m ⁻³]
q	Coefficient de couplage phénoménologique [0]
q_{\cap}	Densité de flux hémisphérique incidente énergétique [W.m ⁻²]
q'_{\cap}	Densité de flux hémisphérique incidente photonique (molaire) [$\mu\text{mol}_{hv}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
Q_L	Débit volumique [m ³ .s ⁻¹]
Q_P	Quotient photosynthétique r'_{O_2}/r'_{CO_2} [0]
r	Rayon [m]
r_i	Vitesse volumétrique massique de réaction de l'espèce i [kg.m ⁻³ .s ⁻¹ ou kg.m ⁻³ .h ⁻¹]
r'_i	Vitesse volumétrique molaire de réaction de l'espèce i [mol.m ⁻³ .s ⁻¹ ou mol.m ⁻³ .h ⁻¹]
R	Constante molaire des gaz parfaits = 8,314510 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
R	Rayon total [m]
\Re	Rendement énergétique d'une source lumineuse artificielle [0]
S	Surface ou section [m ²]
\hat{S}	Densité volumique de surface [m ² .m ⁻³]
t	Temps [s ou h]
t_{moy}	Temps de séjour moyen de l'excitation dans une UPS [s]
t_R	Temps de réaction [s ou h]
T	Température [K]
T_R	Température de rayonnement (corps noir) [K]
V	Volume [m ³]
V_T	Volume total [m ³]
w_i	Fraction massique de l'espèce i [0]
w_{λ}	Spectre d'émission énergétique d'une source [W.m ⁻² .m ⁻¹ ou W.m ⁻¹]
w'_{λ}	Spectre d'émission photonique (molaire) d'une source [$\mu\text{mol}_{hv}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ou $\mu\text{mol}_{hv}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$]
W	Densité de puissance énergétique [W.m ⁻²]
W'	Densité de puissance photonique (molaire) [$\mu\text{mol}_{hv}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
x	Rapport des forces généralisées [0]
x_i	Fraction molaire de l'espèce i en phase liquide [0]
y_i	Fraction molaire de l'espèce i en phase gazeuse [0]
z	Distance [m]

Lettres Grecques

α	Module de diffusion linéaire [0]
β	Fonction de caractérisation de la contrainte physique liée au transfert de rayonnement [0]
γ	Fraction volumique éclairée dans le réacteur [0]
δ	Coefficient d'extinction pour la méthode à 2 flux [m ⁻¹]
δ_{ij}	Delta de Kronecker [0]
Δg_i^0	Enthalpie libre standard de l'espèce i [J.mol ⁻¹]
ε	Paramètre de volume [0]
η_{ana}	Efficacité thermodynamique de l'anabolisme [0]
η_{hv}	Efficacité thermodynamique d'utilisation des photons [0]
η_{th}	Efficacité thermodynamique (rendement exergetique) du réacteur [0]
η_Z	Efficacité thermodynamique du couplage des puissances chimiques du schéma en Z [0]
θ	Angle [rad]
λ	Longueur d'onde [m]
λ_k	Multiplicateur de Lagrange [0]
$\lambda_{m,w}$	Longueur d'onde moyenne énergétique (pour un spectre d'émission donné de la source) [m]
$\tilde{\mu}_k$	Potentiel chimique molaire du constituant k [J.mol ⁻¹]

ν	Fréquence [Hz]
ν_{kj}	Coefficient stoechiométrique du constituant k dans la réaction j [0]
ξ_n	Probabilité de voir une UPS dans son $n^{\text{ième}}$ état au temps t [0]
ρ	Rendement photochimique primaire [0]
ρ_M	Rendement photochimique primaire maximum [0]
σ	Fonction de dissipation [$\text{W.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$]
σ_S	Fonction de dissipation spécifique [W.kg_X^{-1}]
τ	Temps caractéristique [s]
τ_R	Temps de séjour dans le réacteur [s ou h]
τ_{nm}, τ_{mn}	Constantes de temps quantiques relatives au transport des excitations par résonance [s^{-1}]
ϕ	Rendement de fluorescence [0]
ϕ	Rendement quantique stoechiométrique massique [$\text{kg}_X.\mu\text{mol}_{hv}^{-1}$]
ϕ'	Rendement quantique stoechiométrique molaire [$\text{C-mol}_X.\mu\text{mol}_{hv}^{-1}$]
Φ	Rendement quantique massique [$\text{kg}_X.\mu\text{mol}_{hv}^{-1}$]
Φ'	Rendement quantique molaire [$\text{C-mol}_X.\mu\text{mol}_{hv}^{-1}$]
χ	Coefficient stoechiométrique phénoménologique [0]
ψ	Rendement énergétique stoechiométrique massique [$\text{kg}_X.\text{J}^{-1}$]
ψ'	Rendement énergétique stoechiométrique molaire [$\text{C-mol}_X.\text{J}^{-1}$]
Ψ	Rendement énergétique massique [$\text{kg}_X.\text{J}^{-1}$]
Ψ'	Rendement énergétique molaire [$\text{C-mol}_X.\text{J}^{-1}$]
Ω	Angle solide [sr]

Indices

<i>ATP</i>	Relatif à l'adénosine tri-phosphate [-]
<i>c</i>	Relatif au point de compensation de la photosynthèse [-]
<i>COF</i>	Relatif au couple redox $\text{NADP}^+/\text{NADPH}, \text{H}^+$ [-]
<i>d</i>	Relatif à une zone sombre [-]
<i>eff</i>	Effectif ou efficace [-]
<i>EPS</i>	Relatif à l'exopolysaccharide [-]
<i>G</i>	Indique une phase gazeuse [-]
<i>i</i>	Relatif à une distance inter structures au sein du réacteur [-]
ℓ	Relatif à un volume éclairé [-]
<i>L</i>	Indique une phase liquide [-]
<i>m</i>	Milieu considéré [-]
<i>min</i>	Grandeur minimale [-]
<i>max</i>	Grandeur maximale [-]
<i>opt</i>	Grandeur optimale (optimisée) [-]
<i>S, STRUC</i>	Relatif aux structures éclairantes interne au photoréacteur [-]
<i>TOT</i>	Relatif à une grandeur (volume en général) totale [-]
<i>X</i>	Relatif à la biomasse totale [-]
<i>XA</i>	Relatif à la biomasse active [-]
<i>0</i>	Relatif à une frontière incidente [-]

Exposants

<i>E</i>	Relatif à une entrée du système considéré [-]
<i>id</i>	Valeur idéale (voir définition au paragraphe 6.2.3) [-]
<i>S</i>	Relatif à une sortie du système considéré [-]
$'$	Grandeur molaire [-]
<i>o</i>	Désigne une grandeur moyenne spatiale limitée autour d'une seule structure cylindrique [-]

Autres

$$\bar{x} = \frac{1}{\Delta t} \int_{\Delta t} x dt \quad \text{Moyenne temporelle à l'échelle de temps caractérisant la turbulence} \quad [0]$$

$$\langle x \rangle = \frac{1}{V} \iiint_V x dV \quad \text{Moyenne spatiale (le plus souvent à l'échelle du réacteur)} \quad [0]$$

Abréviations

ADP	Adénosine di-phosphate
ATP	Adénosine tri-phosphate
DEL	Diode électroluminescente
EPS	Exopolysaccharide
ESA	European Space Agency
ETR	Équation des transferts radiatifs
FEL	Fil électroluminescent
FODL	Fibre optique à diffusion latérale
MELiSSA	Micro ecological life support system alternative
NADP ⁺	Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (forme oxydée)
NADPH, H ⁺	Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate (forme réduite)
PAR	Photosynthetically active radiation
PBR	Photobioréacteur
PBR-HPS	Photobioréacteur à haute productivité surfacique
PBR-HPV	Photobioréacteur à haute productivité volumique
Pi	Phosphate inorganique = H ₃ PO ₄ = HPO ₃ + H ₂ O
RPF	Régulation prédictive fonctionnelle
TLPI	Thermodynamique linéaire des processus irréversibles
UPS	Unité photosynthétique
VVLAER	Vitesse volumétrique locale d'absorption de l'énergie radiante
VVLCB	Vitesse volumétrique locale de croissance de la biomasse
VVMAER	Vitesse volumétrique moyenne d'absorption de l'énergie radiante (spatiale)
VVMCB	Vitesse volumétrique moyenne de croissance de la biomasse (spatiale)

Références Bibliographiques

- Abel M., Celani A., Vergni D., Vulpiani A. 2001. Front propagation in laminar flows. *Phys. Rev. E*, **64**: 046307-1-13.
- Achard C. 1992. *Modélisation des propriétés d'équilibre de milieux biologiques et alimentaires à l'aide de modèles prédictifs. Contribution à la mise en place d'un logiciel de simulation des procédés biotechnologiques*. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, N° D.U. 472.
- Aiba S. 1982. Growth kinetics of photosynthetic micro-organisms. *Adv. Biochem. Eng.*, **23**: 85-156.
- An J. Y., Kim B. W. 2000. Biological desulfuration in a optical-fiber photobioreactor using an automatic sunlight collection system. *Journal of Biotechnol.*, **80**: 35-44.
- Badescu V. 2000. *Thermodynamics of solar energy conversion into work*, In : Thermodynamics of energy conversion and transport, éditeurs : S. Sieniutycz et A. de Vos, Springer-Verlag, New York, pp : 14-48.
- Basdevant J.-L. 2005. *Principes variationnels et dynamique*. Vuibert, Paris.
- Bejan A. 1987. Unification of three different theories concerning the ideal conversion of enclosed radiation. *J. Sol. Energy Eng.*, **109**: 46-51.
- Bejan A. 1988. *Advanced engineering thermodynamics*. Wiley, New York.
- Bejan A. 1997. Constructal-theory network of conducting paths for cooling a heat generating volume. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **40**: 799-816.
- Bejan A., Tondeur D. 1998. Equipartition, optimal allocation, and the constructal approach to predicting organization in nature. *Rev. Gén. Therm.*, **37**: 165-180.
- Bejan A. 2000. *Shape and structure, from engineering to nature*. Cambridge University press.
- Cassano A. E., Martin C. A., Brandi R. J., Alfano O. M. 1995. Photoreactor analysis and design : fundamentals and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**: 2155-2201.
- Catté M. 1994. *Représentation des propriétés d'équilibre des systèmes biologiques par des méthodes de contribution de groupes : solubilité des gaz et comportement de solutions aqueuses de sucres*. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, N° d'ordre D.U. 662.
- Clavin P., Williams F. A. 1979. Theory of premixed-flame propagation in large-scale turbulence. *J. Fluid Mech.*, **90**: 589-604.
- Cogne G., Gros J.-B., Dussap C. G., 2003. Identification of a metabolic network structure representative of *Arthrospira platensis* metabolism. *Biotechnol. Bioeng.*, **84**: 667-676.
- Cogne G., Cornet J.-F., Gros J.-B. 2005. Design, operation, and modeling of a membrane photobioreactor to study the growth of the cyanobacterium *Arthrospira platensis* in space conditions. *Biotechnol. Prog.* **21**: 741-750.
- Constantin P., Kiselev A., Oberman A., Ryzhik L. 2000. Bulk burning rate in passive-reactive diffusion. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **154**: 53-91.
- Cornet J.-F. 1992. *Étude cinétique et énergétique d'un photobioréacteur : établissement d'un modèle structuré ; applications à un écosystème clos artificiel*. Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay, n° 1989.
- Cornet J.-F., Dussap C. G., Dubertret G. 1992. A structured model for simulation of cultures of the cyanobacterium *Spirulina platensis* in photobioreactors : I. Coupling between light transfer and growth kinetics. *Biotechnol. Bioeng.* **40**: 817-825.
- Cornet J.-F., Dussap C.G., Gros J.-B. 1994. Conversion of Radiant Light Energy in Photobioreactors. *A.I.Ch.E. J.* **40**: 1055-1066.
- Cornet J.-F., Dussap C. G., Gros J.-B. 1998. Kinetics and energetics of photosynthetic micro-organisms in photobioreactors. *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.* **59**: 155-224.
- Cornet J.-F., Dussap C. G., Leclercq J.-J. 2001. Simulation, design and model based predictive control of photobioreactors. Dans : *Focus on Biotechnology 4, engineering and manufacturing for biotechnology*, éditeurs : Hofman M. et Thonart P. Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 227-238.
- Cornet J.-F., Favier L., Dussap C. G. 2003. Modelling stability of photoheterotrophic continuous cultures in photobioreactors. *Biotechnol. Prog.*, **19**: 1216-1227.
- Cornet J.-F. 2005. Theoretical foundations and covariant balances for chemical engineering applications with electromagnetic field. *Chem. Eng. Comm.*, **192**: 647-666.
- Cornet J.-F., Dussap C. G. 2005. Modèles de connaissance réifiés pour la simulation, la conception et la régulation prédictive des photobioréacteurs. Dans : *Récents Progrès en Génie des Procédés*, n°92, O-2 pp. 1-8, SFGP, Paris.
- Delente J. 1992. *Photobioreactor*. US patent n° 5104803.
- Dussap C.G. 1988. *Étude thermodynamique et cinétique de la production de polysaccharides microbiens en limitation par le transfert d'oxygène*. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université Blaise Pascal, série E, n° 409.
- Duysens L. N. M. 1959. *Brookhaven Symp. in Biol.*, **11**: 10-25.
- Eilers P. H. C., Peeters J. C. H. 1988. A model for the relationship between light intensity and the rate of photosynthesis in phytoplankton. *Ecol. Model.*, **42**: 199-215.
- Filali-Mouhim R., Cornet J.-F., Fontaine T., Fournet B., Dubertret G. 1993. Production, isolation and preliminary characterization of the exopolysaccharide of the cyanobacterium *Spirulina platensis*. *Biotechnol. Let.*, **15**: 567-572.
- Fredrickson A. G., Brown A. H., Miller R. L., Tsuchiya H. M. 1961. Optimum conditions for photosynthesis in optically dense cultures of algae. *ARS Journal*, 1429-1435.
- Glansdorff P., Prigogine I. 1971. *Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations*. Wiley, New York.
- Hermans V., Demeys D., Cornet J.-F., Leclercq J.-J., Lasseur C., Delahaye A. 2000. Biorat: preliminary evaluation of biological life support in space environment. Dans : *Proceeding on the 27th International Conference on Environmental Control Systems*, juillet 2000, Toulouse, ou SAE paper 2000-01-2384.
- Hill T. L. 1977. *Free energy transduction in biology*. Academic Press, New York.
- Hoeksema S. C. 1992. *Photobioreactor*. US Patent n° 5162051.
- Irazaqui H. A., Cerda J., Cassano A. E. 1976. The radiation field for the point and line source approximations and the three-dimensional source models. Applications to photoreactions. *Chem. Eng. J.*, **11**: 27-37.
- Janssen M., Janssen M., de Winter M., Tramper J., Mur L. R., Snel J., Wijffels R. H. 2000. Efficiency of light utilization of *Chlamydomonas reinhardtii* under medium-duration light/dark cycles. *J. Biotechnol.* **78**: 123-137.

- Juretic D. 1984.** Efficiency of free energy transfer and entropy production in photosynthetic systems. *J. Theor. Biol.*, **106**: 315-327.
- Kerstein A. R., Ashurst W. T. 1992.** Propagation rate of growing interfaces in stirred fluids. *Phys. Rev. Lett.*, **68**: 934-937.
- Knox R. S. 1977.** *Photosynthetic efficiency and Exciton transfer and trapping*. In : Primary processes of photosynthesis, édité par J. Barber, Elsevier/North-Holland Biomedical Press, pp. 55-97.
- Kreinovich V., Longpré L. 2000.** How important is theory for practical problems ? *Bull. Eur. Assoc. Theor. Comput. Sci.* **71**: 160-164.
- Leclercq J.-J., Cornet J.-F., Dusap C.G., Richalet J. 2003.** Commande prédictive par modèle. Application à la conduite des photobioréacteurs pour les écosystèmes clos artificiels. Dans : Annales scientifiques de l'Université Blaise Pascal ; Journée « Commande » de l'E.D. S.P.I. Vendredi 13 juin 2003. ISSN 0249-7042, vol. **46**, n° 114.
- Lee K. H., Kim B. W. 1998.** Enhanced microbial removal of H₂S using *Chlorobium* in an optical-fibers bioreactor. *Biotechnol. Letters*, **20**: 525-529.
- Lemons Don S. 1997.** *Perfect form : variational principles, methods and applications in elementary physics*. Princeton University Press.
- Livi R., Vulpiani A. 2003.** L'héritage de Kolmogorov en physique. Belin – Collection Échelles.
- Luo H.-P., Al-Dahhan M. H. 2004.** Analyzing and modelling of photobioreactors by combining first principles of physiology and hydrodynamics. *Biotechnol. Bioeng.* **85**: 382-393.
- Matsunaga T., Takeyama H., Sudo H., Oyama N., Ariura S., Takano H., Hirano M., Burgess J. G., Sode K., Nakamura N. 1991.** Glutamate production from CO₂ by marine cyanobacterium *Synechococcus* sp. using a novel biosolar reactor employing light-diffusing optical fibers. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **28/29**: 157-167.
- Mengual X., Albiol J., Godia F. 2000.** General purpose station 98. Dans: *Technical Note 43.7*, ESA contract 11549/95/NL/FG, MELiSSA Project.
- Monod J. 1958.** *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes*. Seconde édition, Hermann et Cie, Paris.
- Mori K. 1990.** *Apparatus for photosynthesis*. US Patent n° 4900678.
- Muller-Feuga A., Le Guédes R., Hervé A., Durand P. 1998.** Comparison of artificial light photobioreactors and other production systems using *Porphyridium cruentum*. *J. Appl. Phycol.*, **10**: 83-90.
- Nicolis G. 2005.** *Dynamique chimique*. Dunod, Paris.
- Nicolis G., Prigogine I. 1977.** *Self-Organization in non-equilibrium systems*. Wiley, New York.
- Ogbonna J. C., Yada H., Masui H., Tanaka H. 1996.** A novel internally illuminated stirred tank photobioreactor for large-scale cultivation of photosynthetic cells. *J. Ferm. Bioeng.*, **82**: 61-67.
- Ogbonna J. C., Soejima T., Tanaka H. 1999.** An integrated solar and artificial light system for illumination of photobioreactors. *Journal of Biotechnol.*, **70**: 289-297.
- Ould-Moulaye C-B. 1998.** *Calcul des propriétés de formation en solution aqueuse des composés impliqués dans les procédés microbiologiques et alimentaires. Prédiction et réconciliation de données ; modélisation des équilibres chimiques et entre phases*. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, N° d'ordre D.U. 1033.
- Paillot G. 1974.** *Étude théorique des modes de création, de transport et d'utilisation de l'énergie d'excitation électronique chez les plantes supérieures*. Thèse d'État, Université Paris-Sud, Orsay, série A, n°1380.
- Petitot J. 1985.** *Morphogénèse du sens*. P.U.F., Paris.
- Petitot J. 1989.** Hypothèse localiste, modèles morphodynamiques et théories cognitives. *Semiotica*.
- Pottier L. 2005.** *Modélisation de l'effet de l'hydrodynamique sur l'accès à la lumière : application à la croissance photosynthétique dans un réacteur de géométrie torique*. Thèse de Doctorat, Université de Nantes, n° ED 0367.
- Prigogine I. 1967.** *Introduction to the thermodynamics of irreversible processes*. Interscience, New York.
- Pruvost J., Legrand J., Legentilhomme P., Muller-Feuga A. 2002.** Simulation of microalgae growth in limiting light conditions: flow effect. *A.I.Ch.E. Journal*, **48**: 1109-1120.
- Pruvost J., Legrand J., Legentilhomme P., Rosant P. 2004.** Numerical investigation of bend and torus flows. Part II : flow simulation in torus reactor. *Chem. Eng. Sci.* **59**: 3359-3370.
- Pruvost J. 2005.** *Modélisation et développement de photobioréacteurs pour la valorisation des micro-organismes photosynthétiques*. Habilitation à diriger des recherches, Université de Nantes.
- Pruvost J., Pottier L., Legrand J. 2006.** Numerical investigation of hydrodynamic and mixing conditions in a torus photobioreactor. *Chem. Eng. Sci.*, **61**: 4476-4489.
- Richalet J. 1993.** *Pratique de la commande prédictive*. Éditions Hermès, Paris.
- Roels J. A. 1983.** *Energetics and kinetics in biotechnology*. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam.
- Sheth M., Ramkrishna D., Fredrickson A. G. 1977.** Stochastic models of algal photosynthesis in turbulent channel flow. *A.I.Ch.E. Journal*, **23**: 794-804.
- Soboll S., Stucki J. 1985.** Regulation of the degree of coupling of oxidative phosphorylation in intact rat liver. *Biochim. Biophys. Acta*, **807**: 245-254.
- Spadoni G., Bandini E., Santarelli F. 1978.** Scattering effects in photosensitized reactions. *Chem. Eng. Sci.*, **33**: 517-524.
- Suh I. S., Lee S. B. 2003.** A light distribution model for an internally radiating photobioreactor. *Biotechnol. Bioeng.*, **82**: 180-189.
- Wu X., Merchuk J. C. 2002.** Simulation of algae growth in a bench-scale bubble column reactor. *Biotechnol. Bioeng.*, **80**: 156-168.
- Stucki J. W. 1978.** Stability analysis of biochemical systems – A practical guide. *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, **33**: 99-187.
- Stucki J.W. 1980.** The optimal efficiency and the economic degrees of coupling of oxidative phosphorylation. *Eur. J. Biochem.*, **109**: 269-283.
- Stucki J. W. 1988.** Thermodynamics of energy conversion in the cell. Dans: *From chemical to biological organization*, Markus, Müller et Nicolis éditeurs. Springer Verlag.
- Stucki J. W. 1991.** Non-equilibrium thermodynamic sensitivity of oxidative phosphorylation. *Proc. R. Soc. Lond. B*, **244**: 197-202.
- Takano H., Takeyama H., Nakamura N., Sode K., Burgess J. G., Manabe E., Hirano M., Matsunaga T. 1992.** CO₂ removal by high density culture of a marine cyanobacterium using an improved photobioreactor employing light-diffusing optical fibers. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **34/35**: 449-458.
- Thom R. 1972.** *Stabilité structurelle et morphogénèse*. Ediscience, Paris.
- Thom R. 1980.** *Modèles mathématiques de la morphogénèse*. Christian Bourgois, Paris.
- Vernerey A., Albiol J., Godia F. 1997.** Control law of the photosynthetic compartment. Biomass-light study. Dans: *Technical note 37.110*, ESA contract 11549/95/NL/FG, MELiSSA project.
- Yourgrau W., Mandelstam S. 1979.** *Variational principles in dynamics and quantum theory*. Dover Publications Inc., New York, 3^{ème} ed.
- Walz D. 1990.** Biothermokinetics of processes and energy conversion. *Biochim. Biophys. Acta*, **1019**: 171-224.

Appendice IV.1

Conversion entre Unités Énergétiques et Photoniques du Rayonnement et Calcul du Rendement Énergétique des Sources Artificielles de Lumière

1- Conversion entre Unités Énergétiques et Photoniques

Il est souvent important de pouvoir convertir des rayonnements énergétiques en rayonnements photoniques ou vice versa en fonction de l'application envisagée. En ce qui concerne la photosynthèse, cette conversion doit se faire dans un domaine précis de longueurs d'ondes appelé PAR (photosynthetically active radiation). La plus petite longueur d'onde active (λ_{min}) à prendre en considération fait débat (y compris chez les fabricants de capteurs) mais les valeurs sont toujours comprises entre 380 et 400 nm. La valeur maximale (λ_{max}) correspond quant à elle au photon de la plus faible énergie donnant lieu à une séparation de charge permettant à la photosynthèse de fonctionner. Cette valeur dépend du type de photosynthèse :

- pour la photosynthèse classique (cyanobactéries, micro algues eucaryotes,...), on prend 700 nm ;
- pour les bactéries pourpres (comme *Rs. rubrum*), on prendra 900 nm, mais certaines espèces peuvent même utiliser jusqu'à 1000 nm dans le proche infra rouge.

Une fois le PAR caractérisé pour une application donnée, la conversion peut se faire à partir des deux définitions possibles des spectres d'émission des sources :

- le spectre d'émission énergétique w_λ [$\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ou $\text{J.s}^{-1}.\text{m}^{-1}$] ;
- le spectre d'émission photonique w'_λ [$\mu\text{mol}_{\text{hv}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ou $\mu\text{mol}_{\text{hv}}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$] (pour des raisons pratiques, la micromole de photons est préférée à la mole).

On ne connaît généralement que le premier des deux (dans le meilleur des cas), mais il existe une relation de passage évidente qui permet d'éliminer le second dans les calculs :

$$w'_\lambda \cdot 6,02 \cdot 10^{17} \frac{hc}{\lambda} = w_\lambda \quad (1)$$

où h est la constante de Planck et c la vitesse de la lumière. Ainsi, tous calculs faits, on obtient :

$$w'_\lambda = \frac{w_\lambda \lambda}{1,1974 \cdot 10^{-7}} \quad (2)$$

Un capteur énergétique (radiomètre, pyromètre,...) mesure donc une irradiance ou une densité de flux (voir appendice III.1) selon :

$$W = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} w_\lambda d\lambda \quad [\text{J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}] \quad (3)$$

tandis qu'un capteur photométrique (quantum mètre) mesure les mêmes grandeurs selon :

$$W' = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} w'_\lambda d\lambda \quad [\mu\text{mol}_{\text{hv}}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}] \quad (4)$$

La conversion dans l'une ou l'autre unité sera donnée en formant le rapport (et en utilisant l'éq. 2) :

$$\frac{W}{W'} = \mathfrak{K} = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w_{\lambda} \lambda d\lambda} 1,1974 \cdot 10^{-7} \left[\frac{\text{J}}{\mu\text{mol}_{\text{hv}}} \right] \quad (5)$$

qui doit être obtenue pour chaque cas à partir du spectre d'émission énergétique de la source de lumière considérée w_{λ} qui est théoriquement fourni par le fabricant.

Remarquons au passage que le calcul fait apparaître la notion de longueur d'onde moyenne énergétique $\lambda_{m,w}$ définie par :

$$\lambda_{m,w} = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda w_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w_{\lambda} d\lambda} \quad (6)$$

qui permet d'écrire aussi la conversion :

$$\mathfrak{K} = \frac{1,1974 \cdot 10^{-7}}{\lambda_{m,w}} \quad (7)$$

On peut également définir une longueur d'onde photométrique moyenne, celle du photon moyen en quelque sorte, par :

$$\lambda_{m,w'} = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda w'_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w'_{\lambda} d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda^2 w_{\lambda} d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \lambda w_{\lambda} d\lambda} \quad (8)$$

bien que celle-ci ne présente que peu d'intérêt dans la plupart des applications.

Par ailleurs, il est bien connu que pour une source de lumière blanche à environ 5500 K, les relations (5) ou (7) conduisent aux facteurs de conversion :

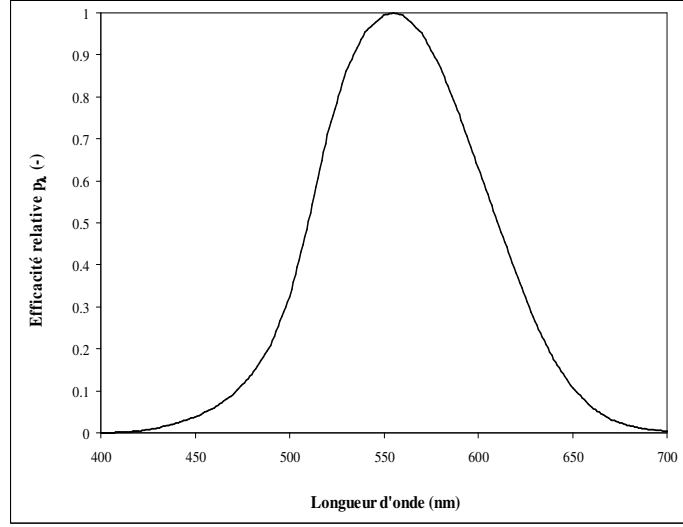
$$\mathfrak{K} = 0,2177 \text{ J} \cdot \mu\text{mol}_{\text{hv}}^{-1} \quad \text{soit} \quad 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} = 4,6 \mu\text{mol}_{\text{hv}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

2- Calcul du Rendement Énergétique des Sources Artificielles de Lumière Visible

- Lampes Commerciales :

Les unités du système international de photométrie (un troisième système de mesure du rayonnement !) dérivent de la candela (cd) qui est définie comme l'intensité, dans l'élément d'angle solide $d\Omega$ (sr), qui est égale à $1/683^{\text{ème}}$ de watt lumineux à 555 nm qui est le rayon vert auquel l'œil humain est le plus sensible ! Malheureusement, cette introduction d'une perception physiologique de l'homme dans une unité SI génère un certain nombre de difficultés dans les tentatives de conversions, notamment des lumens (l'unité de flux en photométrie, $1 \text{ lm} = 1 \text{ cd} \cdot \text{sr}$) en watts lumineux qui est la seule unité utilisable compatible avec une approche énergétique. Ces difficultés tiennent au fait que la sensibilité de l'œil humain au visible est très variable en fonction de la fréquence. Cette sensibilité est heureusement normalisée par une courbe dite « courbe photopique CIE » (voir figure) qui donne la fonction $p_{\lambda}^{\text{CIE}}(\lambda)$ et qui montre que l'œil humain est très peu sensible aux longueurs d'onde bleues et rouges. Il apparaît donc clairement que la candela et le lumen étant définis à 555 nm,

là où l'efficacité relative vaut 1, il sera nécessaire de composer avec la courbe photopique pour toute conversion d'énergie sur un intervalle spectral $[\lambda_{\min} - \lambda_{\max}]$ donné dans le visible.



Courbe photopique CIE de réponse de l'œil humain

Pour toutes les sources artificielles du commerce, l'efficacité lumineuse d'une lampe est une grandeur photométrique normalisée égale au flux lumineux ramené à la puissance électrique consommée par la lampe telle que :

$$\mathfrak{S}_{\text{élec}} = \left[\frac{\text{lm}}{W_{\text{élec}}} \right] \quad (1)$$

L'estimation du rendement énergétique réel de la lampe, soit pour estimer une densité de flux incidente sur un PBR, soit pour mener à bien l'analyse énergétique du procédé, nécessite donc de convertir le flux lumineux (en lm) en flux radiatif (watts lumineux). Pour des raisons pratiques, et par analogie avec l'éq. (1), on préférera définir le rapport :

$$\mathfrak{S}_{\text{lum}} = \left[\frac{\text{lm}}{W_{\text{lum}}} \right] \quad (2)$$

En effet, il semble alors évident que le rendement énergétique $\mathfrak{R} [W_{\text{lum}}/W_{\text{élec}}]$ sera donné par :

$$\mathfrak{R} = \frac{\mathfrak{S}_{\text{élec}}}{\mathfrak{S}_{\text{lum}}} \quad (3)$$

$\mathfrak{S}_{\text{élec}}$ étant en principe fourni par le fabricant, il reste à calculer $\mathfrak{S}_{\text{lum}}$. Ce calcul nécessite, comme précédemment, de connaître le spectre d'émission énergétique de la source w_{λ} (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ ou $\text{W} \cdot \text{m}^{-1}$) dans le domaine spectral considéré. Compte tenu de la définition de la candela, et en intégrant la courbe photopique p_{λ}^{CIE} , il est aisé de démontrer le résultat qui nous intéresse :

$$\mathfrak{S}_{\text{lum}} = \frac{683 \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w_{\lambda} p_{\lambda}^{\text{CIE}} d\lambda}{\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} w_{\lambda} d\lambda} \quad (4)$$

et dont découle immédiatement la valeur de \mathfrak{R} à partir de l'éq. (3).

Notons que pour une source de lumière blanche à environ 5500 K, l'intégration de l'éq.(4) est bien connue et donne :

$$\mathfrak{S}_{\text{lum}} = 225 \text{ lm/W}_{\text{lum}}$$

- DEL :

Hormis pour les DEL blanches qui se développent de plus en plus, l'intervalle restreint de longueurs d'onde d'émission des DEL $\Delta\lambda$, s'accommode mal de la définition classique de l'efficacité lumineuse des sources telle que nous venons de la préciser. D'autre part, la forte concurrence entre les fabricants les incite à tenter de brouiller les pistes sur l'efficacité énergétique réelle de leurs produits. Ainsi, pour des DEL, le calcul de \mathfrak{R} n'est généralement pas aussi direct que pour une lampe.

Les données techniques généralement fournies par le fabricant pour une DEL donnée sont l'intensité lumineuse I (cd ou mcd), l'angle d'émission θ , et la puissance électrique d'alimentation correspondante sous forme de courant et tension (par exemple pour une DEL classique 3,6 V et 20 mA, soit $P_{\text{elec}} = 0,072 \text{ W}$). Ces informations permettent malgré tout de se ramener à un calcul du même type que précédemment en calculant le flux lumineux correspondant dans l'angle solide $d\Omega$, ce qui conduit à la définition :

$$\mathfrak{S}_{\text{elec}} = \frac{I d\Omega}{P_{\text{elec}}} = \frac{2\pi I (1 - \cos \theta)}{P_{\text{elec}}} \quad (5)$$

ou bien, si θ est petit, comme c'est le cas de beaucoup de DEL :

$$\mathfrak{S}_{\text{elec}} = \frac{I d\Omega}{P_{\text{elec}}} = \frac{\pi I \theta^2}{P_{\text{elec}}} \quad (6)$$

Il suffit ensuite, à partir du spectre d'émission w_λ fourni par le fabricant, de procéder au calcul de $\mathfrak{S}_{\text{lum}}$ à l'aide de l'éq. (4) pour obtenir la valeur du rendement énergétique \mathfrak{R} de la DEL. Beaucoup de composants ayant des bandes d'émission réduites à 20 ou 30 nm, ce calcul intégral devra être fait avec beaucoup de précision pour éviter des erreurs importantes qui peuvent se produire, surtout pour des DEL qui émettent dans les zones où p_λ^{CIE} varie beaucoup.

Appendice IV.2

Obtention de la Fonction $\bar{\beta}$ Caractérisant la Contrainte Physique liée au Transfert de Rayonnement pour la Formulation Thermodynamique Phénoménologique de la Photosynthèse

Les calculs seront menés en supposant une hypothèse de champ de radiation quasi-collimaté qui est la plus courante en photoréacteurs (excepté en coordonnées sphériques) ; la généralisation au champ de radiation diffus à partir des relations du chapitre 3 est triviale. De plus, comme dans la partie concernée, nous avons privilégié une notation des grandeurs en moles de photons ; il va de soit que toutes les relations démontrées sans restriction ont leur équivalence énergétique (en supprimant les ' et en adaptant les valeurs).

1- Coordonnées Cartésiennes

Pour un réacteur rectangulaire éclairé d'un seul coté, la méthode à deux flux fournit une bonne approximation du profil d'irradiance G' en fonction de la distance de pénétration z . Les équations (III.2.25-26) du chapitre 3 donnent dans ce cas pour une incidence normale :

$$\frac{G'}{q'_\infty} = \frac{(1+\alpha)\exp[-\delta(z-L)] - (1-\alpha)\exp[\delta(z-L)]}{(1+\alpha)^2 \exp[\delta L] - (1-\alpha)^2 \exp[-\delta L]} \quad (1)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{Ea}{(Ea + 2b_2Es)}} \quad (2)$$

$$\delta = C_x \sqrt{Ea(Ea + 2b_2Es)}$$

ce qui permet de formuler analytiquement l'intégrale $\bar{\beta}$ sous la forme :

$$\bar{\beta} = \frac{1}{L_\ell} \int_0^{L_\ell} \frac{G'(z)}{K' + G'(z)} dz \quad (3)$$

Tous calculs faits, on obtient une expression rigoureuse de la fonction $\bar{\beta}$:

$$\bar{\beta} = \frac{Y \left[\ln \left[\frac{\exp(\delta L)(G'_c Z - X)}{q'_\infty(\alpha - 1)} \right] - \ln 4 \right] + 2ZK' \left[\tan^{-1} \left[\frac{4q'_\infty(\alpha - 1) + ZK' \exp(\delta L)}{Y \exp(\delta L)} \right] - \tan^{-1} \left[\frac{Z(G'_c + K') - X}{Y} \right] \right]}{Y \left[\delta L - \ln 4 + \ln \left[\frac{(G'_c Z - X)}{q'_\infty(\alpha - 1)} \right] \right]} \quad (4)$$

$$X = \sqrt{G'_c{}^2 Z^2 + 16q'_\infty{}^2 (1 - \alpha^2)}$$

$$Y = \sqrt{16q'_\infty{}^2 (\alpha^2 - 1) - K'^2 Z^2}$$

$$Z = (1 + \alpha)^2 \exp[\delta L] - (1 - \alpha)^2 \exp[-\delta L]$$

qui est fonctionnelle pour toute valeur d'épaisseur optique, c'est-à-dire que cette relation générale convient aussi bien en régime cinétique qu'en limitation physique. Dans ce dernier cas seulement, $\bar{\beta}$ tend vers une valeur constante qui ne dépend plus des propriétés radiatives du milieu ni des dimensions caractéristiques du réacteur et qui est parfaitement approchée (compte tenu des valeurs classiques de la fraction rétro diffusée b_2 pour des

micro-organismes) par l'expression proposée dans le corps du chapitre et obtenue à partir de l'approximation de Cornet *et al.* (1992) reportée dans l'éq. (3) :

$$\bar{\beta} = \frac{\ln \left[\frac{1 + \frac{q'_0}{K'}}{1 + \frac{G'_c}{K'}} \right]}{\ln \left(\frac{q'_0}{G'_c} \right)} \quad (5)$$

2- Coordonnées Cylindriques

En coordonnées cylindriques, la même démarche pourrait être entreprise à partir de l'expression obtenue par la méthode à deux flux au chapitre 3 (eq. III.2.52) pour le profil d'irradiance :

$$\frac{G'}{q'_0} = 2 \frac{I_0(\delta r)}{I_0(\delta R) + \alpha I_1(\delta R)} \quad (6)$$

Néanmoins, l'analyse mathématique du problème montre que le cas général du réacteur en régime cinétique ne pourra être traité que numériquement. De plus, cette fois ci, même en limitation physique, la fonction $\bar{\beta}$ n'est pas tout à fait constante et dépend, dans une moindre mesure, des propriétés radiatives du milieu via δ et de la dimension caractéristique du réacteur via R . Si cependant le paramètre δR est suffisamment grand pour faire apparaître une limitation physique, il est possible d'appliquer l'approximation proposée au chapitre 3 (pour un champ quasi collimaté ici, et en négligeant le terme $\sqrt{R'_r}$) :

$$\frac{G'}{q'_0} \approx \frac{2}{1 + \alpha_\lambda} \exp[\delta(r - R)] \quad (7)$$

On peut alors exprimer simplement la fonction $\bar{\beta}$ à partir de l'intégrale :

$$\bar{\beta} = \frac{1}{\pi(R^2 - R_\ell^2)} \int_{R_\ell}^R \frac{G'(r) 2\pi r}{K' + G'(r)} dr \quad (8)$$

Les équations (7) et (8) conduisent bien à une solution analytique, fonction des paramètres α , δ et R , malgré tout un peu trop volumineuse pour être rapportée ici. On lui préférera une expression simplifiée, obtenue en remarquant que pour le calcul de $\bar{\beta}$, dans le cas de micro-organismes qui présentent des valeurs de α généralement supérieures à 0,8, on peut faire l'approximation supplémentaire dans (8) :

$$\frac{2}{1 + \alpha_\lambda} \rightarrow 1 \quad (9)$$

ce qui conduit à la valeur finale :

$$\bar{\beta} = \frac{2 \left[\text{dilog} \left(1 + \frac{q'_0}{K'} \right) + \delta R \ln \left(1 + \frac{q'_0}{K'} \right) - \text{dilog} \left(1 + \frac{G'_c}{K'} \right) - \ln \left(1 + \frac{G'_c}{K'} \right) \ln \left[\frac{G'_c \exp(\delta R)}{q'_0} \right] \right]}{(\delta R)^2 - \ln^2 \left[\frac{G'_c \exp(\delta R)}{q'_0} \right]} \quad (10)$$

dans laquelle la fonction dilogarithme $\text{dilog}(x) = \int_1^x \frac{\ln(t)}{(1-t)} dt = \text{Li}_2(1-x)$ où $\text{Li}_2(x)$ est la fonction

polylogarithme d'ordre 2 ($\text{Li}_n(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k^n}$).

On constate alors que même dans ce cas, et contrairement au cas cartésien, la fonction $\bar{\beta}$ dépend toujours de la concentration en biomasse (dans δ) et de la dimension du réacteur R . En réalité, la relation (10) tend également vers la limite générale donnée par l'éq. (5), à condition que le rayon utile éclairé R_i soit assez proche du rayon du réacteur R . Ces conditions se rencontrent bien sûr si la concentration en biomasse est assez élevée (δ grand), ou si le rayon R lui-même est suffisamment grand. On constate sur la figure 1 ci-dessous où l'on compare la solution exacte (numérique) avec les deux approximations (éqs 5 et 10) pour un réacteur cylindrique en limitation physique, que d'une part, l'approximation cylindrique (10) est excellente, et que d'autre part, toutes les solutions tendent bien vers la relation limite (5) lorsque le rayon augmente. Comme le confirment ces tracés, la relation (5) est donc, même en cylindrique, une approximation très raisonnable en limitation physique si le produit δR est supérieur à 20.

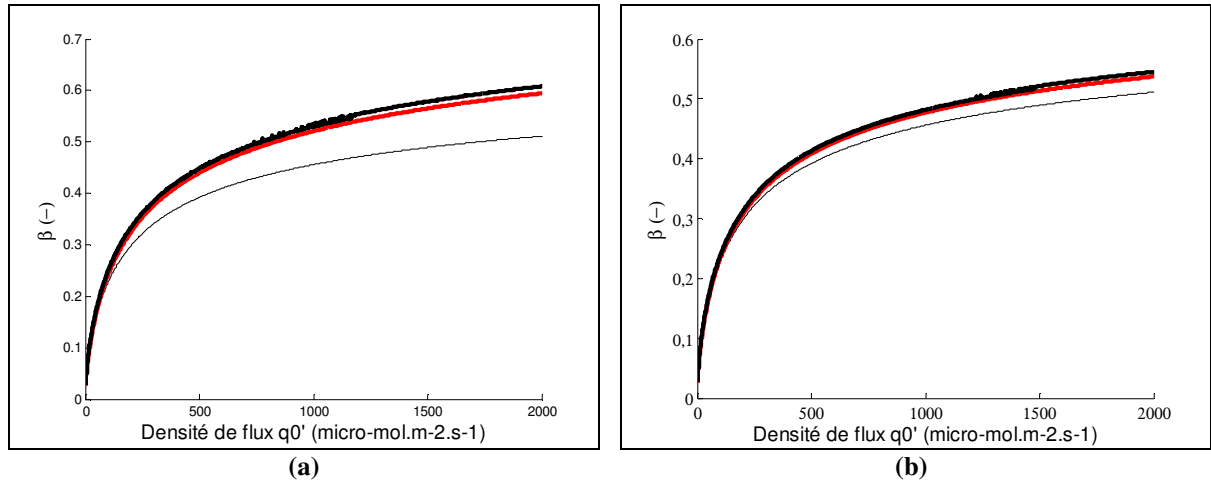


Figure 1 : Calcul et tracé de la variable $\bar{\beta}$ dans un réacteur cylindrique radialement illuminé en fonction de la densité de flux incidente collimatée q_0' . La solution rigoureuse numérique (—) est comparée à la solution approchée toujours valable (- -) donnée par l'éq. (10), et à la relation limite (—) donnée par l'éq. (5 ou IV.3.42 dans ce chapitre). Les propriétés radiatives choisies sont caractéristiques de micro-organismes photosynthétiques et deux épaisseurs optiques ont été envisagées : (a) $\delta R = 8$ et (b) $\delta R = 20$.

3- Coordonnées Sphériques

Nous avons traité au chapitre 3 du cas de l'atténuation d'un champ de rayonnement diffus en coordonnées sphériques. Il est donc possible de mener à bien la démarche précédente dans ces conditions pour comparer l'expression rigoureuse donnant la fonction $\bar{\beta}$ avec l'expression limite approchée. Pour un champ diffus, cette dernière doit être corrigée en conséquence et l'éq. (5) devient (voir éq. IV.3.42) :

$$\bar{\beta} = \frac{\ln \left[\frac{1 + \frac{2q'_0}{K'}}{\frac{G'_c}{1 + \frac{2q'_0}{K'}}} \right]}{\ln \left(\frac{2q'_0}{G'_c} \right)} \quad (11)$$

L'expression rigoureuse du profil d'irradiance (III.2.60) est alors utilisée pour calculer $\bar{\beta}$ à partir de l'intégrale :

$$\bar{\beta} = \frac{3}{4\pi(R_l^3 - R^3)} \int_R^{R_l} \frac{G'(r) 4\pi r^2}{K' + G'(r)} dr \quad (12)$$

permettant de comparer les résultats (voir la figure 2) à la relation approchée (11). On constate de la même façon qu'en coordonnées cylindriques, $\bar{\beta}$ dépend de δR . Par contre, pour de faibles valeurs de δR (obtenues surtout avec de faibles valeurs de R , soit un fort rayon de courbure), la solution générale se situe en dessous de la courbe limite (éq. 11) et non au dessus comme en cylindrique collimaté. On montre aisément que dès que l'on atteint $\delta R = 40$, l'éq. (11) devient à nouveau une excellente approximation pour $\bar{\beta}$ (voir la figure 2). Cette valeur pratique est en fait la même qu'en cylindrique si l'on tient compte du facteur 2 dans la définition de δ lié à l'hypothèse diffuse.

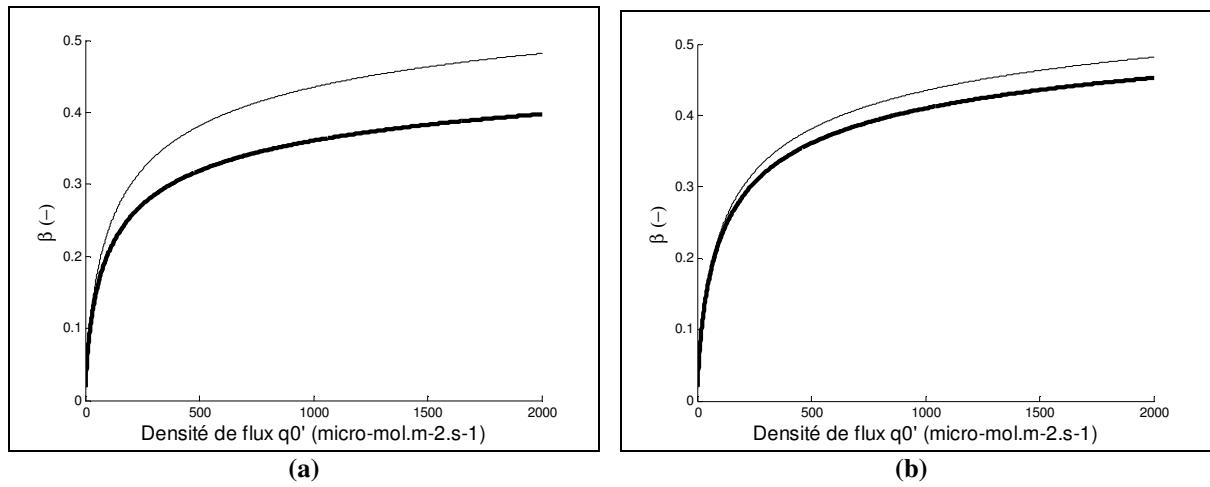


Figure 2 : Calcul et tracé de la variable $\bar{\beta}$ dans une géométrie sphérique en fonction de la densité de flux incidente diffuse q_0' . La solution rigoureuse numérique (—), qui est identique à la solution donnée par l'éq. (13), est comparée à la relation limite (---) donnée par l'éq. (11 ou IV.3.42 dans ce chapitre). Les propriétés radiatives choisies sont caractéristiques de micro-organismes photosynthétiques et deux épaisseurs optiques ont été envisagées : (a) $\delta R = 15$ et (b) $\delta R = 40$.

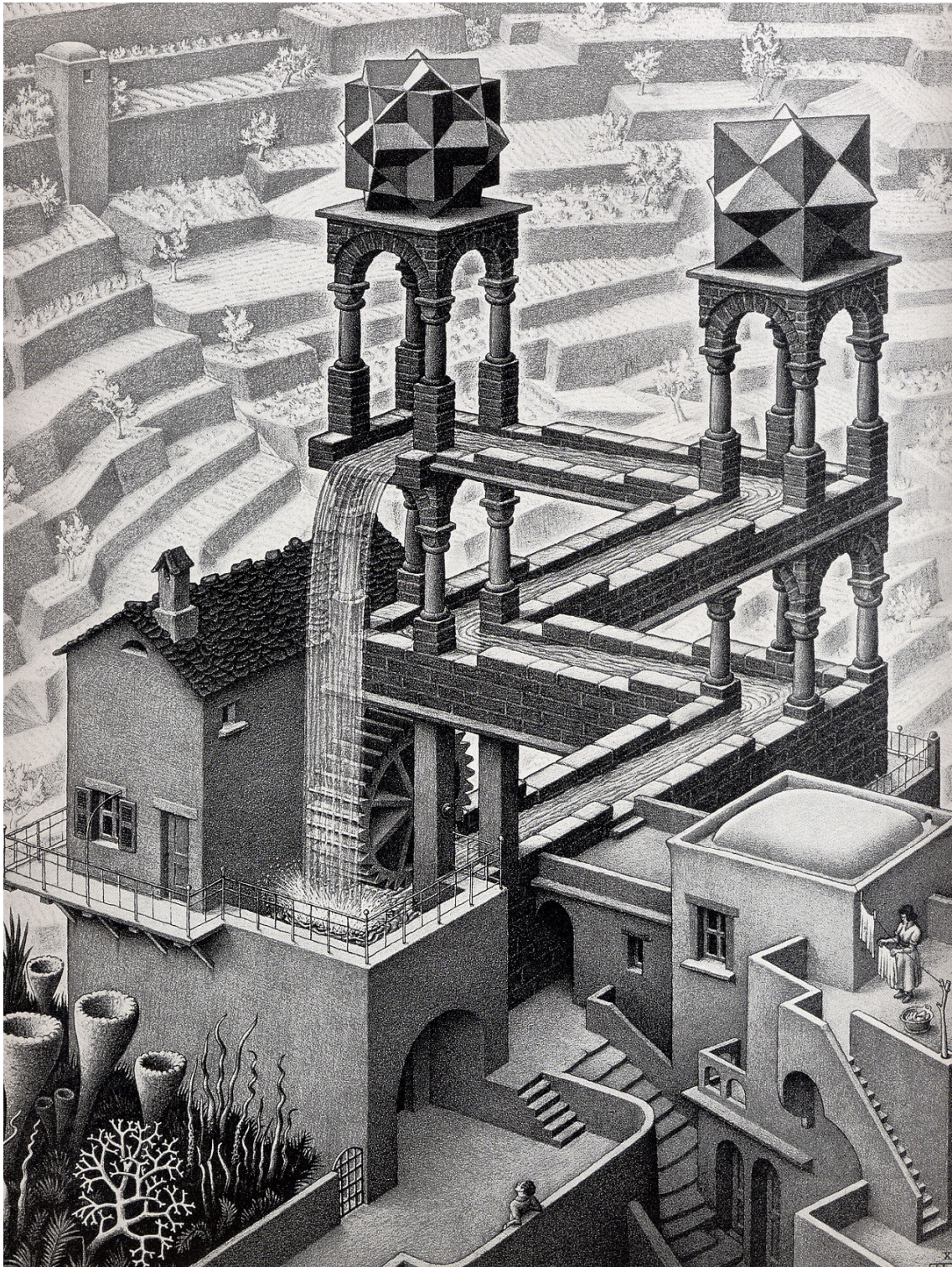
Pour des valeurs pratiques plus faibles de δR , l'intégrale (12) sera très bien approchée par :

$$\bar{\beta} = \frac{3 \left\{ \ln \left(1 + \frac{G'_c}{K'} \right) \ln^2 \left[\frac{2q'_\infty \exp(\delta R)}{G'_c} \right] - (\delta R)^2 \ln \left(1 + \frac{2q'_\infty}{K'} \right) + 2 \text{Li}_2 \left(-\frac{G'_c}{K'} \right) \ln \left[\frac{2q'_\infty \exp(\delta R)}{G'_c} \right] \right.}{(\delta R)^3 \ln^3 \left[\frac{2q'_\infty \exp(\delta R)}{G'_c} \right]} + \frac{2 \delta R \text{Li}_2 \left(-\frac{2q'_\infty}{K'} \right) - 2 \text{Li}_3 \left(-\frac{G'_c}{K'} \right) + 2 \text{Li}_3 \left(-\frac{2q'_\infty}{K'} \right)}{(\delta R)^3 \ln^3 \left[\frac{2q'_\infty \exp(\delta R)}{G'_c} \right]} \quad (13)$$

Conclusions et Perspectives

« Tout choix et toute équation est une fin et un commencement. Tout modèle est une épitaphe ».

Rutherford Aris
inspiré par Guillaume de Machaut et T. S. Eliot



M. C. Escher – 1961
Le Mouvement Perpétuel

Il n'a pas pu échapper au lecteur que cette monographie s'articulait autour de quatre chapitres qui, même si nous avons cherché à les formuler de façon la plus indépendante possible, déclinent une méthodologie et une logique propre vers une application particulière qui sert d'exemple de mise en œuvre et de validation.

Le premier chapitre avait pour objectif de confirmer qu'en procédique, ainsi que dans bien d'autres sciences pour l'ingénieur, tout modèle de connaissance prédictif repose sur l'écriture générale de bilans aux domaines d'application restreints à l'utilisation d'équations constitutives, ainsi qu'à un choix judicieux d'hypothèses et de relations thermodynamiques. Il a débuté par une tentative d'extension et d'unification de ce formalisme usuel en procédique lorsque les forces à distance ne sont plus conservatives, c'est-à-dire incluant l'électrodynamique classique.

Cette présentation a permis de classer les applications potentielles en deux catégories, bien que la frontière ne soit pas toujours bien marquée :

- l'électrodynamique des milieux continus pour laquelle il existe un couplage fort entre les champs et le milieu matériel, nécessitant de reformuler tous les bilans ainsi que l'équation de Gibbs permettant d'inclure la thermodynamique dans la modélisation ;
- les phénomènes de transfert de rayonnement pour lesquels on ne s'intéresse qu'à l'aspect énergétique du rayonnement électromagnétique, ce qui occasionne un couplage faible entre une phase photonique et une phase matérielle.

Cette deuxième catégorie, correspondant aux applications envisagées dans ce travail, englobe bon nombre de procédés en plein développement car, bien plus que l'aspect thermique, l'énergie du rayonnement est généralement utilisée pour alimenter des transformations de la phase matérielle (en fonction de la longueur d'onde choisie), comme des réactions photochimiques ou micro-onde, l'évaporation de solvants etc.

Notre méthodologie a ainsi permis de construire un cadre et d'élaborer des critères pour la modélisation des phénomènes où interviennent des couplages faibles ou forts avec l'électrodynamique (Cornet, 2005). Ce cadre théorique général, incluant la thermodynamique rationnelle permettant ainsi l'analyse énergétique du problème, peut alors être appliqué à des procédés très divers à l'aide d'outils numériques existants ou à développer. Il garantit un maximum d'efficacité dans le processus de modélisation ainsi qu'une cohérence globale pour toute nouvelle application, mettant ainsi à l'abri de possibles contre sens liés à une approche plus superficielle, toujours plus immédiate mais partielle. Concernant en particulier les phénomènes de transfert de rayonnement en photoréacteurs, nous avons montré qu'il était nécessaire de travailler en formulation électromagnétique pour le calcul prédictif des propriétés radiatives de particules, et en formulation radiative pour modéliser le champ de rayonnement dans les milieux complexes diffusants et participants. Dans tous les cas, l'électrodynamique impose de travailler avec des bilans locaux ; les bilans spatiaux devant être formulés au cas par cas, par intégration volumique assortie des hypothèses adéquates.

Enfin, sur le plan théorique, il est important de remarquer que si la présentation de ce chapitre réconcilie partiellement la thermomécanique des milieux continus avec l'électrodynamique, elle n'inclut pas les bilans de populations (cette généralisation à n dimensions ne pose cependant aucun problème particulier) ni les équations de transport comme l'équation des transferts radiatifs, ou plus généralement la mécanique statistique du non équilibre, nécessitant encore des démonstrations particulières. Ce qui peut apparaître ici comme une faiblesse dans la recherche d'une théorie unifiée, valable aussi bien pour des applications incluant l'électrodynamique que pour des applications traditionnelles, mais nécessitant plusieurs échelles de description de la matière, est en fait dû à une volonté de garder un formalisme eulérien, traditionnel en procédique et en énergétique, parce que bien

adapté aux milieux continus dissipatifs. Nous restons cependant convaincus que ce formalisme, qui ne permet d'ailleurs pas de discuter le statut des équations de Maxwell ni d'établir formellement les équations de transport, devra, à terme, être abandonné pour trouver une présentation plus générale à partir de laquelle on pourrait dériver tous les bilans adaptés au traitement moderne de nouvelles applications en procédique. Cette présentation repose sans nul doute sur l'utilisation du formalisme hamiltonien, plus général, associé aux méthodes variationnelles qui débouchent sur une formulation des crochets de Poisson généralisée aux systèmes dissipatifs, qui est un domaine théorique en pleine expansion bien que trop méconnu en procédique. Cette approche théorique séduisante, qui se développe en parallèle de la méthode des intégrales de chemin en théorie quantique des champs, était à l'origine limitée aux applications physiques conservatives. Des travaux en cours (Kaufman, 1984 ; Grmela, 1985 ; Edwards et Beris, 1991) démontrent qu'il est possible d'y intégrer la thermodynamique des processus irréversibles et la génération d'entropie, permettant d'espérer prochainement embrasser l'ensemble des applications dissipatives existantes et à venir en procédique. Un certain nombre de résultats théoriques originaux traitant de stabilité des systèmes, de magnétohydrodynamique ou utilisant des équations constitutives tensorielles non linéaires ont d'ailleurs déjà pu être obtenus uniquement par ce biais. Si l'on ajoute à cela les nombreux succès obtenus par les méthodes variationnelles dans tous les domaines de la physique (Yourgrau et Mandelstam, 1979 ; Basdevant, 2005) et de l'énergétique (Ono, 1961 ; Bejan, 1996 ; Rahouadj *et al.*, 2003) en tant qu'outil mathématique unificateur, on doit se préparer à une nouvelle façon de faire et d'enseigner la procédique dans les années à venir. Depuis une vingtaine d'années, la beauté mathématique et la symétrie physique ne sont plus l'apanage des phénomènes temporellement réversibles ; ces avancées théoriques doivent être poursuivies et doivent pénétrer le monde réputé austère et inesthétique des sciences pour l'ingénieur. Il sera pour cela nécessaire de fédérer une communauté motivée (qui pourrait être francophone) et de remporter de nombreuses victoires sur le champ des applications...

Le chapitre deux apparaît comme une illustration de la mise en œuvre d'une formulation électromagnétique pour le transfert de rayonnement. Cette approche est nécessaire et classique lorsque l'on souhaite calculer les propriétés radiatives de particules homogènes ou composites à partir de la connaissance de leurs propriétés optiques élémentaires. Nous avons proposé une méthode originale pour l'estimation, par convolution de banques de spectres de coefficients d'absorption de pigments *in vivo* que nous avons en partie abondées, de l'indice de réfraction complexe moyen de micro-organismes photosynthétiques (faiblement conducteurs). Ainsi, la forme, les dimensions caractéristiques moyennes (ou bien une distribution de taille) et la teneur en pigments deviennent les seules informations à connaître pour envisager un calcul prédictif de l'ensemble des propriétés radiatives des micro-organismes concernés. Ce calcul, pour des particules de formes variées, est connu pour être un problème encore difficile et actuel en physique (Van de Hulst, 1981 ; Bohren et Huffman, 1983 ; Mishchenko *et al.*, 2000). Il nécessite la résolution, en coordonnées sphériques, des équations de Maxwell pour accéder à la distribution spatio-temporelle des champs électrique et magnétique à l'intérieur et autour de la particule. Il est alors possible d'en déduire les propriétés radiatives angulaires ou intégrales à partir du calcul du champ d'énergie rayonnante (le vecteur de Poynting) associé. Dans la mesure où toutes nos applications entrent dans le cadre de l'hypothèse de diffusion indépendante, les propriétés ainsi calculées peuvent directement être généralisées à celles du milieu matériel pour traiter ensuite le problème de transfert de rayonnement. Nous avons ainsi confirmé que dans un domaine de paramètres de taille qui nous intéresse particulièrement (environ entre 1 et 200), il n'était pas possible d'utiliser les classiques approximations de Rayleigh-Gans ou de l'optique géométrique au regard des propriétés optiques de nos particules. En nous limitant (compte tenu des applications envisagées) à des particules présentant une symétrie de révolution, nous avons ensuite démontré, en adaptant des codes Fortran existants et fournissant des solutions exactes basées soit sur des méthodes de séparation de variables (Lorenz-Mie ; Bohren et Huffman, 1983), soit sur des méthodes intégrales (matrices de transition ; Mishchenko et Travis, 1998), que même pour des géométries aussi simples que des sphéroïdes allongés, il n'était pas envisageable d'utiliser ces approches avec les moyens calcul actuels et dans le domaine de taille que nous avons évoqué.

Sur la base d'un travail originellement développé pour des sphères par Van de Hulst (1981), nous avons alors cherché à généraliser et à formaliser une méthode de calcul basée sur l'approximation de diffraction anormale particulièrement bien adaptée aux propriétés optiques et aux paramètres de taille que nous utilisons. En effet, cette approximation fournit d'excellents résultats pour des particules qui présentent des paramètres de taille supérieurs à 1, qui restent faiblement absorbantes et qui ont un indice de réfraction réel proche de celui du milieu environnant ; toutes caractéristiques correspondant parfaitement à des micro-organismes en phase liquide. Ces restrictions permettent alors une résolution simplifiée du problème, se ramenant à une fonction d'onde scalaire, conduisant à un problème analogique de la physique quantique (approximation de Schiff), fournissant des solutions approchées que nous avons montrées être de très bonne qualité, sans restriction de tailles, même si les temps calcul peuvent devenir très importants pour des particules à forts paramètres de tailles et/ou asphéricité (voire rédhibitoires avec les moyens dont nous disposons au laboratoire). Dans ces derniers cas, nous avons

proposé de coupler une nouvelle approximation utilisant l'optique géométrique et la diffraction de Fraunhofer, qui conduit alors, avec des temps calcul très courts, à des résultats raisonnables pour un paramètre de taille dépassant environ 100 (la limite dépendant en réalité fortement de l'élongation des particules). Néanmoins, hormis le problème du temps calcul qui concerne surtout la fonction de phase, l'approximation de diffraction anormale semble pouvoir être utilisée dans toutes les situations rencontrées en photobioréacteur (PBR) avec une précision inférieure à 5%. Elle peut dans certains cas conduire à des solutions analytiques que nous avons données (permettant alors des gains considérables de temps calcul), cependant, nous avons préféré développer des codes de calcul numériques plus génériques qui peuvent s'adapter extrêmement facilement à toute nouvelle géométrie envisagée. Ainsi, le choix fait dans le cadre de ce travail de ne traiter que trois géométries particulières de particules non sphériques (cylindres, sphéroïdes et particules de Tchebychev) n'est absolument pas restrictif tellement il est aisé, à partir des codes établis (langage Matlab® compilé) de généraliser l'approche à toute nouvelle forme à symétrie de révolution, parmi la vingtaine référencée dans la littérature.

Finalement, la validation expérimentale des approches développées dans cette étude par méthode inverse en diffusion simple n'a malheureusement pas pu être réalisée à l'aide du banc optique prototype et de la sphère d'intégration qui sont disponibles au laboratoire. Les analyses et comparaisons théoriques menées au cours de ce chapitre permettent néanmoins de mettre en évidence les écarts importants qui apparaissent lorsque l'on utilise une approximation de forme par des sphères équivalentes (en surface ou en volume) pour estimer les propriétés radiatives de particules notablement asphériques. Cette conclusion sans appel est particulièrement inquiétante quand on sait que la quasi-totalité des articles publiés dans tous les domaines de la physique qui mettent en jeu du transfert de rayonnement en milieu diffusant utilisent cette approximation. Qui plus est, elle est également à la base de tous les logiciels de traitement des appareillages optiques de caractérisation de particules.

Au regard des critères développés au chapitre premier pour une stratégie de modélisation optimale des phénomènes de transfert de rayonnement, il est apparu particulièrement judicieux de classer les applications en photo(bio)réacteurs dans la catégorie des milieux particuliers diffusants et participants. Le phénomène de diffusion de la lumière par les micro-organismes pouvant être considéré comme élastique et indépendant permet alors de traiter le problème d'un point de vue théorique en résolvant l'équation des transferts radiatifs (ETR) dans laquelle les propriétés radiatives sont celles d'une particule seule. Les conditions de résolution de cette équation, puis l'obtention de grandeurs pertinentes et leur validation expérimentale à partir du champ de rayonnement spectrique qui en est issu ont ainsi fait l'objet du troisième chapitre de cette monographie. En effet, la résolution de l'ETR spectrique en régime pseudo permanent dans E^6 demeure encore un problème très actuel dans de nombreux domaines de la physique, voire des mathématiques.

Compte tenu des applications envisagées et en anticipant différentes conclusions du chapitre quatre qui mettent en exergue l'intérêt fondamental qu'il y a dans une recherche permanente de symétries pour le champ de rayonnement, un effort particulièrement important a été fourni pour la recherche de solutions monodimensionnelles à l'ETR. Des méthodes originales ont été développées en coordonnées cartésiennes, pour lesquelles la littérature est déjà pléthorique, mais surtout en coordonnées curvilignes, particulièrement utiles pour des applications en réacteur, bien que largement délaissées par la communauté concernée. Différents degrés de raffinement dans les méthodes de résolution ont été envisagés, du plus simple au plus complet, associés à une fidélité croissante dans la description des phénomènes. Tout d'abord, la classique méthode à deux flux en coordonnées cartésiennes a été généralisée à un champ de rayonnement asymétrique et à de nombreux cas pratiques de conditions aux limites, puis, surtout, à un système de coordonnées curvilignes. Un défaut majeur de la méthode qui obligeait à supposer un champ soit diffus, soit collimaté, a été levé par l'introduction d'un degré de collimation du champ de radiation qui permet d'améliorer les résultats de la méthode pour des conditions aux limites variées, telles qu'elles peuvent être rencontrées pour le fonctionnement des PBR. Néanmoins, cette approche très simple demeure structurellement applicable seulement lorsque les distributions angulaires du champ incident et de la fonction de phase sont proches, ce qui est finalement plus souvent le cas en PBR que pour les traditionnelles applications en rayonnement thermique. Son intérêt majeur réside dans le fait qu'elle produit dans toutes les géométries et dans de nombreux cas pratiques, des solutions analytiques dont la valeur explicative se révèle inestimable. À un niveau intermédiaire, une tentative de généralisation de la méthode à six flux a également été réalisée ; son utilisation s'est cependant révélée mal adaptée aux propriétés radiatives des micro-organismes. Enfin, une méthode numérique différentielle aux ordonnées discrètes $d-S_N$ d'ordre élevé a été entièrement développée sur la base de techniques existantes dans la littérature en coordonnées cartésiennes (Kumar *et al.*, 1990). Outre sa généralisation aux coordonnées curvilignes, cette méthode utilise (pour la première fois à notre connaissance) les propriétés radiatives exactes des particules en se basant sur une formulation matricielle, en particulier une matrice de la fonction de phase exacte \mathbf{P} ($N \times N$) générée *a priori* par les codes développés au chapitre deux, là où l'essentiel de la littérature utilise soit des fonctions de phases empiriques, soit des lissages par des polynômes de Legendre. L'intérêt de cette nouvelle approche est considérable puisqu'elle permet de travailler sans problème numérique avec des ordres très élevés ($N = 32, 64$,

96) garantissant ainsi, si les propriétés radiatives des particules sont connues avec précision, l'obtention de solutions exactes à l'ETR monodimensionnelle, quelle que soit la géométrie considérée. Nous avons ainsi montré que compte tenu des fonctions de phase très asymétriques des micro-organismes, seule la méthode d'ordre $N = 96$ (qui représente d'ailleurs la limite de ce qui est tabulé dans la littérature spécialisée pour la quadrature de Lobatto) pouvait fournir une solution rigoureuse dans tous les cas de figure. Celle-ci a donc été utilisée pour la validation expérimentale des propriétés radiatives de trois micro-organismes photosynthétiques, en comparaison des mesures de transmissions sur un banc optique et une sphère d'intégration de haute précision. Les excellents résultats obtenus pour ces trois micro-organismes très différents (une bactérie pourpre photosynthétique, une cyanobactérie, une micro-algue eucaryote) confirment que l'approche prédictive développée au chapitre deux pour le calcul des propriétés radiatives à partir des propriétés optiques est valide, et conduit bien (associée à la méthode d-S₉₆) à une excellente précision pour le transfert de rayonnement (de l'ordre de 5% si les teneurs en pigment sont correctes). Par comparaison des différentes méthodes (pour l'ETR) et approximations (des propriétés radiatives), les résultats obtenus montrent également qu'il est fondamental de travailler avec les propriétés radiatives exactes dans l'ETR, quelle que soit la méthode de résolution envisagée (l'augmentation de l'ordre de la quadrature pour $N > 32$ s'avérant surtout utile pour un comportement diélectrique marqué). Il a été établi par exemple que la méthode à deux flux utilisant les propriétés exactes des particules était plus performante que la méthode d-S_N utilisant des propriétés approchées par des sphères équivalentes (il n'y a pas de différence de résultat pour $N > 32$ avec des sphères). On retrouve ici la conclusion du chapitre deux mais amplifiée, car incorporées dans l'ETR, les propriétés en sphères équivalentes conduisent généralement à des résultats catastrophiques. Comme nous l'avons déjà mentionné, il y a là un véritable problème, puisque la quasi-totalité des articles publiés dans les domaines concernés comparent des méthodes numériques entre elles sur la base de cette approximation. Plus généralement, force est de constater dans ce cas particulier les ravages de l'ultra spécialisation de la science puisque l'on a en présence deux communautés qui s'ignorent, l'une travaillant sur les propriétés radiatives sans s'intéresser au transfert, et l'autre travaillant sur le transfert en utilisant des modèles simplissimes de propriétés radiatives (sphères équivalentes, lissage de la fonction de phase...).

Lorsque le problème physique ne permet toutefois pas de dégager une symétrie monodimensionnelle, il est nécessaire de recourir à un arsenal numérique permettant d'aborder le transfert de rayonnement en deux ou trois dimensions. Nous avons pour cela développé une méthode d'éléments finis basée sur l'algorithme de la courbe caractéristique (Pironneau, 1989) qui utilise la forme directionnelle de l'ETR. Cette méthode est en tous points meilleure que la méthode aux ordonnées discrètes en trois dimensions qui est largement décriée dans la littérature, et à la fois plus précise et plus rapide que la classique méthode stochastique de Monte Carlo souvent utilisée pour des applications tridimensionnelles. Elle présente de plus l'énorme avantage de pouvoir être utilisée, comme la méthode d-S_N, couplée à une matrice définissant la fonction de phase exacte sur 4π stéradians et calculée *a priori* par les codes du chapitre deux, même si ce dernier point demeure une perspective de ce travail. Le recours à une telle résolution doit cependant être limité aux cas pratiques ne dégageant aucune symétrie en raison des moyens calculs nécessaires ; les codes ont été développés en Fortran puis vectorisés de façon à tirer le meilleur parti d'un supercalculateur vectoriel, particulièrement adapté à cette situation. Enfin, une autre perspective intéressante de ce travail pourrait être la possible prise en considération d'une diffusion dépendante qui complique encore le couplage entre propriétés radiatives et transfert de rayonnement. En effet, cette situation pourrait éventuellement se rencontrer dans le cas d'un procédé photocatalytique de production d'hydrogène sur lequel le laboratoire a débuté des travaux.

Une fois validées, les méthodes développées ont été mises en œuvre à l'échelle des PBR. Dans un premier temps, elles ont permis d'alimenter une discussion sur les caractérisations expérimentales de la densité de flux hémisphérique incidente et du champ d'irradiance au sein d'un réacteur. Dans le premier cas, la méthode que nous avons initialement proposée et qui utilise l'actinométrie a été largement clarifiée et améliorée par la prise en compte rigoureuse de la géométrie cylindrique et la détermination du degré de collimation des sources. De même, l'exploitation de mesures *in situ* utilisant des mini-capteurs de débit de fluence a été précisée en fonction de la géométrie et de la position du capteur au sein du réacteur. Une discussion théorique s'est ensuivie sur l'utilité de travailler en grandeurs spectrales dans le réacteur avant d'obtenir par intégration en fréquences la vitesse volumétrique locale d'absorption du rayonnement, plutôt que d'approximer d'emblée le champ de radiation à des propriétés moyennes spectrales. Ainsi, la perte de précision associée au choix de cette deuxième approche, qui évite malgré tout le calcul de trois cents propriétés radiatives et résolutions de l'ETR, a été quantifiée. Enfin, en préliminaire aux applications du chapitre quatre, le calcul mono- ou tridimensionnel de la vitesse volumétrique moyenne d'absorption de l'énergie radiante dans le PBR (de même que l'analyse de la précision résultante) a été réalisé et son intégration dans les bilans spatiaux d'énergie et d'entropie clairement formulée. Ce travail fournit ici une base théorique à l'analyse exergetique aussi bien que cinétique du PBR, en préambule à l'utilisation de la thermodynamique des processus irréversibles qui servira à définir de façon prédictive les couplages au chapitre suivant.

Notons ici en guise de perspective que les outils théoriques développés dans ce travail permettent éventuellement de prendre en compte sans aucune difficulté l'effet de la présence de bulles sur le transfert de rayonnement si le taux de gaz devient important dans le PBR, comme quelques auteurs ont tenté de le faire. Nous avons pour notre part toujours considéré que dans les conditions usuelles, ce phénomène était négligeable (de l'ordre du pourcent), comme semblent par ailleurs le confirmer les récents travaux de Berberoglu *et al.* (2007), qui ne trouvent aucune différence significative sur le transfert, même avec des conditions choisies *a priori* de façon extrêmement favorable (bulles de très petite taille, fortes rétentions gazeuses, faibles concentrations en biomasse) pour obtenir des modifications substantielles.

Une fois mis en place et validés les outils de caractérisation du champ de rayonnement au sein du réacteur, il reste à formuler les couplages stoechiométrique, cinétique et énergétique qui complètent l'analyse théorique du problème. Cette étape a fait l'objet du chapitre quatre dans lequel, en totale opposition avec la littérature du domaine, nous avons eu systématiquement recours à la thermodynamique qui seule, à notre avis, permet de donner une cohérence finale au modèle de connaissance prédictif du PBR, validant par là même le sous-titre de ce mémoire. Remarquons ici que la redoutable efficacité de l'approche que nous avons développée tient au fait qu'il est possible, dans un photoréacteur, d'estimer (par la démarche exposée dans les deux chapitres précédents) la densité volumique de puissance rayonnante absorbée, dont on peut directement déduire, par des rendements quantiques et énergétiques bien définis, aussi bien les vitesses de réaction que le rendement exergétique du réacteur. En ce sens, un photobioréacteur présente toujours thermodynamiquement un degré de liberté de moins qu'un classique bioréacteur, lui conférant ainsi un statut privilégié dans une perspective de modélisation du vivant sur des bases physiques. Qui plus est, en plein accord avec notre approche sur le transfert de rayonnement des chapitres précédents, nous avons également systématiquement cherché à privilégier la recherche de solutions analytiques approchées, à tous les niveaux de la formulation du couplage. Il s'agit d'une démarche à contre courant de la mode actuelle qui tend à privilégier massivement le tout numérique à l'aide de logiciels de plus en plus simples d'utilisation, issus de disciplines fondamentales, mais qui ne permettent jamais plus que de résoudre un cas particulier aux antipodes du formidable pouvoir explicatif et décisionnel d'une solution analytique. Qui plus est, cette tendance occulte un peu vite le fait que l'originalité de notre discipline réside avant tout dans une analyse subtile des couplages à l'échelle de l'application. Ces conclusions sont étayées par le principe d'Hartmanis que nous avons présenté et auquel nous souscrivons largement, au moins dans le domaine des sciences de l'ingénieur. Sa mise en pratique dans notre cas a conduit à l'établissement d'une relation fondamentale des PBR dont le caractère heuristique s'avère fécond dans bien des domaines, notamment pour la recherche d'un concept optimum de PBR.

Le couplage thermocinétique avec le champ de rayonnement que nous avons proposé est basé sur la partition du processus photocatalytique en un phénomène dissipatif (perte d'efficacité des transferts d'excitations dans les unités photosynthétiques) et un phénomène conservatif (schéma en Z de la photosynthèse) où chaque photon absorbé donne lieu à une réaction couplée d'oxydoréduction. La modélisation du transfert d'excitation par une approche quantique prédictive dans les unités photosynthétiques nous ayant semblé aujourd'hui hors de portée, nous avons proposé une relation de représentation sur des bases théoriques qui passe par le calcul thermodynamique d'un rendement photochimique maximum (correspondant à la dissipation minimale du processus photochimique), et par l'identification d'une constante spécifique de l'architecture moléculaire des antennes de chaque espèce considérée. L'expression proposée, qui dépend du champ de radiation au sein du réacteur confère donc à elle seule un caractère local à cette grandeur photochimique, en vue du calcul du champ de vitesses réactionnelles. À l'opposé, nous avons discuté et démontré que l'utilisation de la thermodynamique phénoménologique linéaire des processus irréversibles pour modéliser de façon prédictive le schéma en Z de la photosynthèse ne pouvait fournir que des données moyennes spatiales sur le réacteur. Cette apparente limitation s'est finalement révélée sans incidence majeure puisque toutes les informations stoechiométriques, cinétiques et énergétiques théoriquement obtenues par cette démarche peuvent être calculées par intégration du champ de radiation local, et ne dépendent plus alors, en première approximation, que des conditions aux limites caractérisant le rayonnement incident sur le PBR (et dans une moindre mesure des propriétés radiatives des micro-organismes et de la géométrie du réacteur). Cette approche variationnelle (Stucki, 1978 et 1980 ; Dussap, 1988) s'est révélée extrêmement féconde puisque l'optimisation de la photophosphorylation sous contrainte physique par le champ de radiation conduit au calcul théorique du rapport $P/2e^-$ *in vivo*, à partir duquel on accède sans difficulté à la fois au rendement quantique moyen de la réaction photo-biocatalytique (qui apparaît quasi constant de façon surprenante), mais également à la modification de la stoechiométrie globale par la synthèse notamment d'un exopolysaccharide lorsque la densité de flux de rayonnement incidente augmente. En parallèle, sur le plan énergétique, la même formulation théorique fournit la valeur de l'efficacité thermodynamique de conversion des photons dans le schéma en Z en fonction des conditions de limitation par le transfert de rayonnement (régime cinétique ou limitation physique), ce qui, couplé au traitement thermodynamique du transfert d'excitations, débouche sur l'analyse exergétique du PBR.

Une fois ce couplage formulé, l'établissement du modèle de connaissance complet ne requiert plus qu'une intégration du champ de vitesses réactionnelles sur le volume éclairé (efficace) du PBR. Cette dernière étape conduit *a priori* à l'estimation des performances cinétiques et énergétiques du PBR. Leur validité a été confirmée par comparaison avec des résultats expérimentaux obtenus essentiellement dans le cadre du projet MELiSSA de l'ESA sur une dizaine de PBR de conceptions très différentes, présentant des volumes qui varient de trois ordres de grandeur, des densités de flux incidentes de deux ordres de grandeur, et des qualités spectrales également très différentes (lumière blanche de 3200 à 5000 K, DEL rouges,...). Des résultats expérimentaux obtenus sur des mesures en ligne de quotients photosynthétiques ou bien des teneurs en exopolysaccharide sont également venus étayer le caractère prédictif du modèle développé en terme de stoechiométrie. Enfin, l'approche énergétique a aussi été confirmée par comparaison entre les valeurs modèle et des résultats d'efficacités thermodynamiques obtenus expérimentalement sur des PBR de volumes, conceptions et géométries fort différentes.

Finalement, le caractère prédictif et la robustesse du modèle développé (qui ne présente qu'un seul paramètre identifié expérimentalement sur des expériences physiologiques indépendantes assez simples à mettre en œuvre) ayant été établis par l'excellente adéquation obtenue entre les simulations et des résultats expérimentaux très divers, il s'est avéré possible d'envisager son utilisation en vue d'applications en régulation ou en conception de PBR. Concernant tout d'abord la régulation et la commande, de très bons résultats ont été obtenus en régulation prédictive fonctionnelle, aussi bien pour réguler une production en biomasse que surtout, pour le contrôle d'une atmosphère en environnement clos. Le caractère générique de l'approche a notamment été mis en évidence lors d'un changement d'échelle, après validation d'une loi de commande sur un réacteur de 80 litres, préalablement établie sur un réacteur de 5 litres. L'aspect conception a également fait l'objet d'un important travail théorique et technologique. En couplant les modèles et les principaux résultats théoriques développés dans ce travail avec la nouvelle théorie constructale (Bejan, 2000) qui trouve là, à notre connaissance, sa toute première application dans le domaine du transfert de rayonnement, nous avons proposé un concept original de PBR à haute productivité volumique, aussi bien pour de l'éclairage artificiel que solaire. Contrairement à ce qu'affirment de récentes publications sur le sujet qui se distinguent surtout par leur médiocrité, l'approche théorique suivie dans ce travail permet de prouver que le PBR idéal existe et qu'il correspond à notre concept par dilution optimale du rayonnement au sein du mélange réactionnel (elle est d'ailleurs valable pour toute application en réacteur photocatalytique au sens large). Tout le défi technologique réside maintenant dans la capacité à construire un réacteur qui se rapproche le plus possible de cette limite thermodynamique et du concept théorique qu'elle engendre. Un important travail technologique a été initié dans ce sens au laboratoire avec le développement en cours de démonstrateurs sur la base de notre design optimal, qui présente de plus l'avantage d'être extrapolable à productivité constante. L'avenir dira s'il est un jour possible de concevoir de tels systèmes à grande échelle pour les nombreuses applications envisagées au moyen de PBR.

Il convient ici de remarquer pour terminer que les deux résultats clé de ce chapitre que sont la modélisation du schéma en Z de la photosynthèse par la thermodynamique des processus irréversibles, et la conception du PBR idéal, ont été obtenus par le biais de méthodes variationnelles qui incluent l'analyse énergétique du procédé, confirmant en cela le formidable potentiel de ces approches théoriques, tel que nous l'avons mentionné en conclusion du chapitre premier. Les perspectives du travail présenté dans ce chapitre qui reprend l'ensemble de la démarche très générale adoptée dans ce mémoire se déclinent finalement à deux niveaux. En se plaçant dans un premier temps dans la continuité de l'effort théorique et expérimental engagé sur les photobioréacteurs, il nous semble important de chercher à étendre le champ d'application de la thermodynamique des processus irréversibles à des conditions métaboliques plus complexes rencontrées par exemple chez des microalgues eucaryotes ou des micro-organismes photohétérotrophes, voire pour d'autres limitations physiques comme le transfert de CO₂... Sur le plan fondamental également, nous sommes engagés dans une collaboration dont l'objectif est d'élucider et de modéliser le phénomène de couplage hydrodynamique avec le champ de radiation qui peut se produire en PBR notamment dans le cas des microalgues qui respirent à la lumière. Dans ce cas particulier également, il conviendra d'avancer sur le plan théorique pour savoir si une formulation utilisant une généralisation de l'approche thermocinétique développée dans ce travail peut s'avérer féconde. Enfin, si l'on projette notre démarche sur d'autres applications, et après avoir échoué il y a quelques années dans l'établissement d'un partenariat productif sur le séchage micro-ondes (qui correspondait à un autre domaine très intéressant du spectre des fréquences en procédique), nous envisageons de faire évoluer nos travaux, dans le même domaine de fréquence, sur la production photocatalytique solaire d'hydrogène. Ce procédé, dont la modélisation nécessite de nouvelles avancées théoriques, apparaît potentiellement (au regard de son efficacité thermodynamique) comme une des voies les plus prometteuses dans la production future d'hydrogène par énergie renouvelable. Cependant, le défi à relever pour la procédique est énorme, aussi bien en terme d'optimisation de photoréacteurs, qu'en terme de développement de procédés industriels de génération de catalyseurs photosensibles...

Références Bibliographiques

- Basdevant J.-L.** 2005. *Principes variationnels et dynamique*. Vuibert, Paris.
- Bejan A.** 1996. *Entropy Generation Minimization*. CRC Press.
- Bejan A.** 2000. *Shape and structure, from engineering to nature*. Cambridge University press.
- Berberoglu H., Yin J., Pilon L.** 2007. Light transfer in bubble sparged PBR for H₂ production and CO₂ mitigation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**: 2273-2285.
- Bohren C. F., Huffman D. R.** 1983. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley and Sons, New York.
- Cornet J.-F.** 2005. Theoretical foundations and covariant balances for chemical engineering applications with electromagnetic field. *Chem. Eng. Comm.*, **192**: 647-666.
- Dussap C.G.** 1988. Étude thermodynamique et cinétique de la production de polysaccharides microbiens en limitation par le transfert d'oxygène. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université Blaise Pascal, série E, n° 409.
- Edwards B. J., Beris A. N.** 1991. Unified view of transport phenomena based on the generalized bracket formulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**: 873-881.
- Grmela M.** 1985. Bracket formulation of dissipative time evolution equations. *Physics Letters*. **111A**: 36-40.
- Kaufman A. N.** 1984. Dissipative hamiltonian systems : a unifying principle. *Physics Letters*, **100A**: 419-422.
- Kumar S., Majumdar A., Tien C. L.** 1990. The differential-discrete-ordinate method for solutions of the equation of radiative transfer. *J. Heat Transfer*. **112**: 424-429.
- Mishchenko M. I., Travis L. D.** 1998. Capabilities and limitations of a current Fortran implementation of the T-Matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **60**: 309-324.
- Mishchenko M. I., Hovenier J. W., Travis L. A. (eds).** 2000. *Light scattering by nonspherical particles: theory, measurements and applications*. Academic Press.
- Ono S.** 1961. *Variational principles in thermodynamics and statistical mechanics of irreversible processes*. Dans : *Advances in chemical physics*, vol. III, pp. 267-321, édité par I. Prigogine. Interscience Publishers Inc., New York.
- Pironneau O.** 1989. *Finite element methods for fluids*. John Wiley and Sons.
- Rahouadj R., Ganghoffer J.-F., Cunat C.** 2003. A thermodynamic approach with internal variables using Lagrange formalism. Part I: General framework. *Mechanics Research Communications*, **30**: 109-117.
- Stucki J. W.** 1978. Stability analysis of biochemical systems – A practical guide. *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, **33**: 99-187.
- Stucki J.W.** 1980. The optimal efficiency and the economic degrees of coupling of oxidative phosphorylation. *Eur. J. Biochem.*, **109**: 269-283.
- Van de Hulst H. C.** 1981. *Light scattering by small particles*. Dover Publications Inc., New York, 2nd ed.
- Yourgrau W., Mandelstam S.** 1979. *Variational principles in dynamics and quantum theory*. Dover Publications Inc., New York, 3^{ème} ed.

